ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

62. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

ZWEIUNDSECHZIGSTER BAND

Mit 300 Textfiguren

(Abgeschlossen Mai—Juli 1930)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1930

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 12. Mai 1930.

Seite

Alfred Coehn und **Werner Specht**, Über die Beteiligung von Protonen an der Elektrizitätsleitung in Metallen. I. Nachweis durch Potentialmessungen. Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1930) 1

C. J. Bakker und **T. L. de Bruin**, Der Zeemaneffekt des Argonfunkenspektrums (Ar II). II. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1930) . . 32

A. E. van Arkel und **J. J. A. Ploos van Amstel**, Verhinderung des Kristallwachstums durch schwache Deformation. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1930) 43

A. E. van Arkel und **J. J. A. Ploos van Amstel**, Rekristallisation von gedehnten Zinneinkristallen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1930) 46

J. Frenkel, Über die Geschwindigkeit monomolekularer Reaktionen. (Eingegangen am 15. März 1930) 49

Christian Møller, Zur Theorie der anomalen Zerstreuung von α-Teilchen beim Durchgang durch leichtere Elemente. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 15. März 1930) 54

K. Butkow, Photoeffekt an Ionen in Lösungen. (Eingegangen am 18. März 1930) 71

J. J. van Laar, Einiges über die Zustandsgleichung fester Körper bei höheren Temperaturen und über die Größe $\gamma = \left(\frac{dp}{dt}\right)_v \times \frac{v}{R}$. (Eingegangen am 18. März 1930) 77

J. Dorfman, Zur Frage über die magnetischen Momente der Atomkerne. (Eingegangen am 18. März 1930) 90

James A. Beattie und **Oscar C. Bridgeman**, Eine neue Zustandsgleichung für Flüssigkeiten. V. Werte der Konstanten für 14 Gase in Amagatschen und Berliner Einheiten. (235. Mitteilung des Research Laboratory of Physical Chemistry, Massachusetts Institute of Technology.) (Eingegangen am 8. Februar 1930) 95

Eduard Teller, Bemerkung zur Theorie des Ferromagnetismus. (Eingegangen am 7. März 1930) 102

W. Schaffernicht, Die optischen Anregungsfunktionen der Quecksilberlinien. Mit 24 Abbildungen. (Eingegangen am 22. März 1930) 106

Berichtigung zu der Arbeit „Thermische Ionisation und Entartung". Von Rames Majumdar und Daulat Singh Kothari 142

Seite

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 21. Mai 1930.

H. Backhaus, Über die Schwingungsformen von Geigenkörpern. Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 4. April 1930) 143

Hans Müller und **E. Waetzmann,** Absolute Geschwindigkeitsmessungen mit Hitzdrähten in stehenden Schallwellen. Mit 11 Abbild. (Eingegangen am 25. März 1930) 167

P. H. Brodersen, Ausbau der c_p/c_v-Bestimmungen nach Rüchardt und Rinkel zu einer Präzisionsmethode. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1930) 180

L. Landau und **R. Peierls,** Quantenelektrodynamik im Konfigurationsraum. (Eingegangen am 12. Februar 1930) 188

G. Stenvinkel, Zur Deutung einiger Prädissoziationserscheinungen in Bandenspektren. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1930) . . 201

H. Lessheim und **R. Samuel,** Zur Systematik der Bindungstypen zweiatomiger Moleküle. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1929) . . 208

C. Manneback, Die Intensität und Polarisation der von zweiatomigen Molekülen gestreuten kohärenten und inkohärenten Strahlung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. März 1930) 224

R. Becker, Zur Theorie der Magnetisierungskurve. (1. Mitteilung.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 18. März 1930) 253

Maria Moraczewska, Über das Absorptionsspektrum des Se-Dampfes. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1930) 270

K. Basu, Relativistische Mechanik in der Fermi-Diracschen Statistik und die magnetische Suszeptibilität der Gase bei hohen Temperaturen. (Eingegangen am 16. März 1930) 279

Berichtigungen 288

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 30. Mai 1930.

R. Gebauer und **H. Rausch v. Traubenberg,** Über den Starkeffekt dritter Ordnung bei den Serienlinien $H\beta$ und $H\gamma$ des Wasserstoffs. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1930) 289

R. de L. Kronig, Über den spontanen Zerfall zweiatomiger Moleküle. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1930) 300

E. Schmid und **O. Vaupel,** Versuche an bewässerten Steinsalzkristallen. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.) (Eingegangen am 1. April 1930) 311

S. Mrozowski, Über die Bandenspektren der Zn- und Cd-Dämpfe. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1930) 314

Guido Beck, Über die Streuung von Teilchen durch Kraftfelder. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1930) 331

Takeo Hori, Das Absorptionsspektrum des Natriumhydrids. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1930) 352

Seite

Edel-Agathe Neumann, Über die Absorption der Resonanzlinie im Quecksilberdampf bei Zumischung von Fremdgasen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 18. März 1930) 368

Felix Joachim v. Wiśniewski, Das elektromagnetische Feld von Lichtquanten. (Eingegangen am 28. März 1930) 394

Z. A. Epstein, Zur Theorie des Supraleitvermögens der Elemente. I. Über eine thermo-elastische Charakteristik der Supraleiter. (Eingegangen am 31. März 1930) 401

Ernst Reichenbächer, Die Eichinvarianz in der Wellengleichung. (Eingegangen am 8. April 1930) 412

S. Däumichen, Eine Neuberechnung der Rotationswärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. April 1930) 414

L. Hänert, Die Änderung der Geschoßbahn infolge der Erdrotation. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1930) 419

O. v. Eberhard, Bemerkungen zu vorstehenden Ausführungen des Herrn Hänert. (Eingegangen am 24. April 1930) 430

H. Herszfinkiel und **H. Dobrowolska,** Zu Herrn G. I. Pokrowskis Arbeiten: „Über das Wahrscheinlichkeitsgesetz bei dem Zerfall radioaktiver Stoffe sehr kleiner Konzentration" und „Über das Herausschleudern von α-Teilchen aus Atomkernen radioaktiver Stoffe durch kurzwellige Strahlung". (Aus dem Radiologischen Laboratorium der Warschauer Wissenschaftlichen Gesellschaft.) (Eingegangen am 8. April 1930) 432

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 18. Juni 1930.

Manne Siegbahn und **T. Magnusson,** Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. I. Mit 21 Abbild. (Eingegangen am 14. April 1930) 435

Sven Fagerberg, Fokale Eigenschaften der optischen Beugungsgitter und Einfluß der Gitterfehler auf die Meßgenauigkeit im ultraweichen Röntgengebiet bei Verwendung von ebenen Gittern. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 14. April 1930) 457

G. Sachs und **J. Weerts,** Zugversuche an Gold-Silberkristallen. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.) Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 12. April 1930) 473

Ebbe Rasmussen, Das Bogenspektrum der Radiumemanation. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1930) 494

Clemens Schaefer und **Carl Bormuth,** Das ultrarote Absorptionsspektrum des Natriumnitrats. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. April 1930) . . 508

K. C. Kar und **A. Ganguli,** Anwendung der verallgemeinerten Statistik auf thermische Ionisation. (Eingegangen am 6. April 1930) 510

Cornel Lanczos, Zur Theorie des Starkeffekts in hohen Feldern. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. April 1930) 518

Ig. Tamm, Über die Wechselwirkung der freien Elektronen mit der Strahlung nach der Diracschen Theorie des Elektrons und nach der Quantenelektrodynamik. (Eingegangen am 7. April 1930) 545

Seite

Fr. Klingelfuss, Die Funkenspannung bei Drucken $p < 760$ mm Hg und das Minimumpotential unter Berücksichtigung der Elektrodenfunktion dargestellt. (Vierter Nachtrag.) (Eingegangen am 28. April 1930) . . . 569

Marin Katalinić, Berichtigung zu meiner Arbeit: „Durch Johnsen-Rahbekschen Effekt erzeugte Schwingungen an Quecksilbertropfen". Mit 1 Abbildung 584

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 25. Juni 1930.

H. Schaefer, Über die Feldverteilung in hochisolierenden und schwach leitenden Transformatorenölen bei hoher Gleichspannung. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. April 1930) 585

G. Kurdjumow und **G. Sachs,** Walz- und Rekristallisationstextur von Eisenblech. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.) Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 26. April 1930) 592

A. Güntherschulze, Die Elektronenablösung durch den Stoß positiver Ionen bei geringen Gasdrucken. (Mitteilung aus dem Röhrenlaboratorium der Osram-Gesellschaft.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1930) 600

A. Güntherschulze und **Konrad Meyer,** Kathodenzerstäubung bei sehr geringen Gasdrucken. (Mitteilung aus dem Röhrenlaboratorium der Osram-Gesellschaft.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1930) 607

A. Güntherschulze, Messungen am Langmuirschen Dunkelraum. (Mitteilung aus dem Röhrenlaboratorium der Osram-Gesellschaft.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1930) 619

W. Finkelnburg, Zur Frage der Deutung des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums. (Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. April 1930) 624

L. S. Ornstein und **H. C. Burger,** Intensitätsverhältnis von Balmer- und Paschenlinien. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 1. Mai 1930) 636

M. Hirsch, Über die Möglichkeit der Frage nach einer Äquivalenz zwischen elektrischen Feldern und Zentrifugalfeldern, zwischen magnetischen Feldern und Coriolisfeldern. (Eingegangen am 10. Mai 1930) 640

Ernst Leiste, Über die elektrische Oberflächenleitfähigkeit von Preßbernstein. Mit 30 Abbildungen. (Eingegangen am 23. April 1930) 646

I. Waller, Bemerkungen über die Rolle der Eigenenergie des Elektrons in der Quantentheorie der Strahlung. (Eingegangen am 24. März 1930) . . . 673

K. Nikolsky, Das Oszillatorproblem nach der Diracschen Theorie. (Eingegangen am 19. April 1930) 677

Felix Joachim v. Wiśniewski, Über den Zusammenhang zwischen der emittierten Energie und dem inneren elektrischen und magnetischen Felde der emittierenden Materie. (Eingegangen am 24. April 1930) 682

Josef Zahradníček, Das Zweikörperproblem vom Standpunkt der speziellen Relativitätstheorie. (Eingegangen am 22. April 1930) 687

Josef Zahradníček, Eine Bemerkung zu der elementaren Theorie des Zeemaneffektes. (Eingegangen am 22. April 1930) 694

Seite

Harry Schmidt, Zur Dynamik der Saiten und Seile. Vierte Mitteilung: Allgemeine Theorie der erzwungenen Schwingungen unter besonderer Berücksichtigung beweglicher Belastungen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 16. April 1930) 696

B. D. Chatterjee, Über eine Untersuchung der Hochfrequenzentladung. Teil I: Luft, Stickstoff und Sauerstoff. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. März 1930) 712

Wilhelm Anderson, Erwiderung auf die „Bemerkung" des Herrn K. Schaposchnikow. (Eingegangen am 29. April 1930) 719

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 3. Juli 1930.

E. Madelung, Geschehen, Beobachten und Messen im Formalismus der Wellenmechanik. (Eingegangen am 5. Mai 1930) 721

I. Runge und **R. Sewig,** Über den inneren Photoeffekt in kristallinen Halbleitern. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1930) 726

A. Joffe, Ist die elektrische Leitfähigkeit durch die Unregelmäßigkeiten des Kristallbaues beeinflußt? Mit 9 Abbild. (Eingegangen am 3. Mai 1930) 730

F. M. Penning und **C. F. Veenemans,** Über die Zusammenstöße zwischen positiven Ionen und Atomen. Mit 11 Abbild. (Eingegangen am 2. Mai 1930) . . 746

M. J. Druyvesteyn, Das Auftreten der Neon-Funkenlinien im negativen Glimmlichte. (Eingegangen am 2. Mai 1930) 764

G. H. Dieke und **W. Lochte-Holtgreven,** Über einige Banden des Kohlenstoffmoleküls. (Eingegangen am 16. April 1930) 767

V. Fock, „Selfconsistent field" mit Austausch für Natrium. (Eingegangen am 1. Mai 1930) 795

B. Trumpy, Ramaneffekt und Konstitution der Moleküle. I. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. April 1930) 806

H. J. Seemann, Die elektrische Leitfähigkeit der Cu_3Au-Legierungen mit und ohne Überstruktur in tiefer Temperatur. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. April 1930) 824

N. T. Fedorow und **V. I. Fedorowa,** Beitrag zur Kinetik der künstlichen Protanopie. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. April 1930) 834

Witold Jazyna (Jacyno), Beliebige und polytropische Zustandsänderungen. I. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. Mai 1930) 842

Witold Jazyna (Jacyno), Über die Zwitternatur der Molekularbewegung. II. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Mai 1930) 846

B. N. Biswas, Über die Anwendung der Karschen Theorie der intermittierenden Wirkung auf Bandenspektren im Ultrarot. (Eingegangen am 27. April 1930) 852

K. K. Mukherjee, Bemerkung zur verallgemeinerten Statistik. (Eingegangen am 27. April 1930) 855

Autorenregister 857

Über die Beteiligung von Protonen an der Elektrizitätsleitung in Metallen.

I. Nachweis durch Potentialmessungen.

Von **Alfred Coehn** und **Werner Specht** in Göttingen.

Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1930.)

Wasserstoff wandert innerhalb eines stromdurchflossenen Palladiumdrahtes zum negativen Drahtende und kann durch Wechsel der Stromrichtung beliebig oft zur Änderung seiner Wanderungsrichtung gebracht werden.

Das behandelte Problem ist gekennzeichnet in einer kurzen Mitteilung an die Naturwissenschaften*:

„Aus der Tatsache, daß die Wasserstoffaufnahme in Palladium, Eisen usw. für ein größeres Bereich proportional der Wurzel aus dem Druck erfolgt, war der Schluß gezogen worden, daß der Wasserstoff in den Metallen in atomistischer Form vorhanden sei. Läßt man diesen Schluß als berechtigt gelten, dann liegt die Annahme nicht fern, daß die Wasserstoffatome im Metall sich ähnlich verhalten wie die Metallatome selbst, d. h. daß ein mehr oder weniger großer Bruchteil von ihnen Elektronen frei gibt und die Atome selbst positiv geladen zurückbleiben, daß also im wasserstoffhaltigen Palladium neben neutralen und positiven Metallatomen und Elektronen ein statistisches Gleichgewicht zwischen Wasserstoffatomen, Elektronen und Protonen besteht. Während aber in den festen Metallen die Metallatome an ihren Ort im Kristallgitter gebunden sind, zeigt sich, daß der Wasserstoff durch dünne Folien von Palladium und Eisen leicht diffundiert. Einen Anhalt für die Diffusionsgeschwindigkeit gaben Messungen**, bei denen an der einen Seite eines Metallbleches elektrolytisch Wasserstoff entwickelt und sein Erscheinen an der anderen Seite durch die Potentialänderung festgestellt wurde. Sind Protonen im Metall vorhanden, so erscheint es möglich, daß deren Bewegung durch ein Potentialgefälle im Metall beeinflußt wird."

Zur Prüfung dieser Möglichkeit war zunächst die Frage zu beantworten, ob die Bewegung des Wasserstoffs im Palladium sich auch auf längere Strecken hin verfolgen lasse in ähnlicher Weise, wie man bisher die Bewegung durch dünne Wände des Metalls hatte feststellen können. Es sollte eine Stelle in der Mitte des Palladiumdrahtes elektrolytisch mit

* A. Coehn, Die Naturwissensch. **16**, 183, 1928.

** A. Coehn und H. Baumgarten, ZS. f. phys. Chem. **130**, 545, 1927.

Wasserstoff beladen und in nach beiden Seiten hin gleichen Entfernungen von der Beladungsstelle das Potential des Palladiumdrahtes gegen eine Normalelektrode gemessen werden. War der Draht von genügend homogener Beschaffenheit, so war anzunehmen, daß der Wasserstoff im Draht nach beiden Seiten gleichmäßig diffundieren und seine gleichzeitige Ankunft an den korrespondierenden, d. h. von der Mitte nach beiden Seiten hin gleich weit entfernten Stellen, durch die Potentialmessungen zu erkennen geben würde. Erwies sich das als zutreffend, dann sollte ein Strom durch den Draht geschickt und geprüft werden, ob dadurch die Diffusion des Wasserstoffs bevorzugt in einer Richtung — dem negativen Ende des Drahtes zu — erfolgt.

I. Die Bestimmung des Wasserstoffgehalts von Palladiumdrähten durch Widerstandsmessungen.

Um die Diffusion des Wasserstoffs im Palladiumdraht messend verfolgen zu können, war es nötig, für Konstanz des Diffusionsgefälles zu sorgen, sich also zu vergewissern, daß der Wasserstoffgehalt in der Mitte der beladenen Stelle während der Beobachtungszeit praktisch unverändert blieb. Verluste der beladenen Stelle an Wasserstoff erscheinen außer durch Diffusion in die unbeladenen Teile des Drahtes möglich durch Entweichen des Wasserstoffs aus der Drahtoberfläche. Sollte also ein Maß für die Diffusionsgeschwindigkeit gewonnen werden, so war in jedem Falle festzustellen, daß der ursprünglich elektrolytisch in den Draht eingeführte Wasserstoff — wenn auch in anderer Verteilung, so doch vollständig — im Draht noch vorhanden war. Dazu sollte die Messung der Widerstandsänderung benutzt werden, welche ein Palladiumdraht durch Beladung mit Wasserstoff erfährt.

Aus früheren Untersuchungen, von denen hier nur die von Fischer* und von Puodziukynas** genannt seien, ist bekannt, daß der Widerstand eines Palladiumdrahtes bei der elektrolytischen Beladung proportional der Beladung bis zum 1,69fachen vom Widerstand des unbeladenen Drahtes anwächst. Anfänglich, bis zur Beladung mit dem 30fachen des Drahtvolumens, wächst der Widerstand etwas stärker, später, bei der durch die Elektrolyse erzwungenen Beladung über das etwa 950fache Drahtvolumen hinaus, verursacht die Wasserstoffaufnahme keine Widerstandsänderung mehr. Der über 950 Volumina hinaus aufgenommene Wasserstoff wird nach Unterbrechung der Elektrolyse freiwillig abgegeben. Zwischen 30 und

* F. Fischer, Ann. d. Phys. **20**, 503, 1906.
** A. Puodziukynas, ZS. f. Phys. **46**, 253, 1927.

950 Drahtvolumina ist also der Wasserstoffgehalt des Palladiumdrahtes durch die Widerstandsmessung zu kontrollieren.

Um dieses Ergebnis der geplanten Untersuchung nutzbar zu machen, sollte für verschiedene Stromdichten die Zeit bestimmt werden, welche zur Beladung eines bestimmten mittleren Teiles des Palladiumdrahtes bis zur Sättigungsgrenze erforderlich war. Dazu wurde ein Palladiumdraht von 0,1 mm Durchmesser, wie es Fig. 1 zeigt, auf ein Gestell aus dünnen Glasstäben gebracht. Der Draht, dessen Mitte in der Gabel *a* lag, wurde nach beiden Seiten über die Gabeln *b*, *b* und die Glasknöpfe *c*, *c* geführt und dann an 0,3 mm starke Platindrähte gedreht. Die im oberen Teile von Glasröhren umgebenen Platindrähte waren durch einen Kork, der auch das Glasgestell trug, zu zwei Zuleitungsstellen für den Strom geführt.

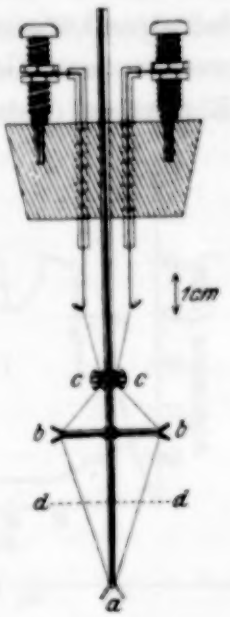


Fig. 1.

Der Palladiumdraht wurde bis zur Grenze *d d*, d. i. auf eine Strecke von etwa 4 cm, elektrolytisch mit Wasserstoff beladen. Als Elektrolyt diente 1 n Schwefelsäure, deren Gehalt weit oberhalb der Umkehrkonzentration liegt, von der ab die Wasserstoffbläschen positiv geladen sind, ihre Absorption also durch die negative Ladung der Kathode begünstigt wird*. Die Widerstandsmessung geschah in der Brücke mit Wechselstrom. Um die Messung auch während des Beladens zu ermöglichen, war in den zur Elektrolyse dienenden Stromkreis eine Drosselspule von 0,075 Henry eingeschaltet, die hinderte, daß ein Teil des Wechselstroms in den Gleichstromkreis übertrat, was sich als scheinbare Verringerung des Drahtwiderstands geltend gemacht hätte.

Wurde nun das Palladium mit geringer Stromdichte beladen — 2 mA auf 4 cm des 0,1 mm starken Drahtes —, so erfolgte im Einklang mit den Ergebnissen der früheren Arbeiten das Ansteigen des Widerstands anfänglich proportional der Zeit und führte allmählich zu einem Grenzwert, der nach etwa 40 Minuten erreicht war. Von da ab stieg der Widerstand nicht mehr an.

Anders aber war das Verhalten, wenn der Wasserstoff bei etwas höherer Stromdichte entwickelt wurde, indem dasselbe Stück von 4 cm statt mit 2 mA mit 10 mA beladen wurde. Der Verlauf ist in den Fig. 2 und 3 dargestellt.

* A. Coehn und H. Baumgarten, ZS. f. phys. Chem. **130**, 546, 1927.

Der Widerstand nimmt zunächst zu wie bei den Versuchen mit geringerer Stromdichte, natürlich entsprechend schneller. Plötzlich aber, also nicht in allmählicher Annäherung, hört der Anstieg auf (Punkt *a* der Fig. 2); der Widerstand bleibt bei weiterer Beladung konstant. Häufig folgt (Punkt *a* der Fig. 3) auf das plötzliche Abbrechen des Anstiegs erst ein kurzes Sinken des Widerstands vor Einsetzen des konstanten Wertes. Während des Anstiegs ist es, wie bei der Beladung mit geringer Stromdichte, gleichgültig, ob der Widerstand bei geöffnetem oder geschlossenem Beladestromkreis gemessen wird. Wird aber zunächst bis zum Konstantwerden des Widerstands elektrolysiert und unterbricht man dann die Elektrolyse (in beiden Figuren Punkt *b*), so steigt im stromlosen Zustand

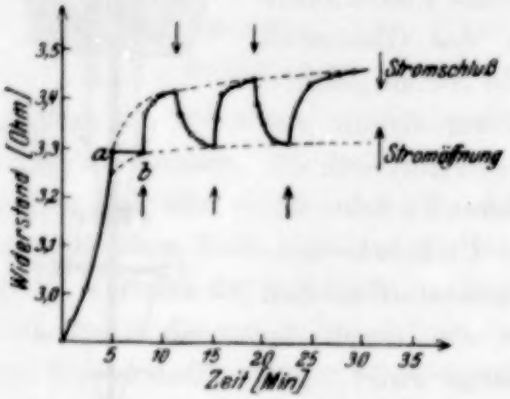


Fig. 2.

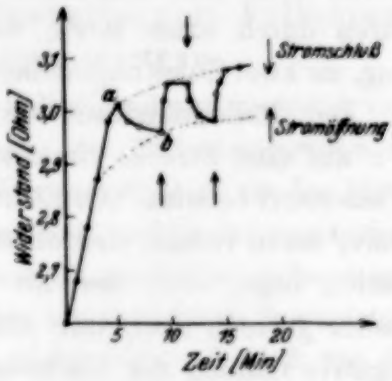


Fig. 3.

der Widerstand erneut an, zuerst sehr schnell, dann langsamer, bis er sich nach etwa 5 Minuten einem neuen Grenzwert genähert hat. Gleichzeitig beobachtet man eine lebhafte Gasentwicklung am Draht. Der nach der Stromunterbrechung sich einstellende höhere Widerstand entspricht der von Fischer gefundenen maximalen Widerstandserhöhung auf das 1,69fache des unbeladenen Palladiums. Bei erneutem Schließen des Beladestromkreises findet wieder ein Absinken des Widerstands auf den ersten Wert statt, der nach etwa 5 Minuten wieder erreicht ist. Diese Widerstandsänderung bei Öffnen und Schließen des elektrolysierenden Stromes ist beliebig oft reproduzierbar, wie die Figuren andeuten, in denen die aufwärts gerichteten Pfeile den Zeitpunkt des Stromöffnens, die abwärts gerichteten den des Stromschließens bezeichnen.

Zur Deutung des unerwarteten Befundes wurde das Verhalten des Widerstands oberhalb der Sättigungsgrenze näher untersucht, indem darüber hinaus die Elektrolyse mit verschiedenen Stromdichten fortgesetzt wurde bis zum jedesmaligen Konstantwerden des Widerstands. Es wurde

so der Wasserstoff unter Druck in das Palladium gepreßt und bei Fortdauer des Stromes unter diesem Druck festgehalten. Ging man dabei von dem bereits gesättigten Draht aus, so war das Konstantwerden des Widerstands auch bei den angewandten höheren Stromdichten bereits nach 5 Minuten erreicht.

Wurde oberhalb der Sättigungsgrenze der Widerstand während des Stromdurchganges gemessen, so zeigte sich deutlich, daß mit zunehmender, durch die höhere Stromdichte erzwungener Wasserstoffaufnahme der Widerstand sich nicht, wie bisher festgestellt, vergrößert, sondern verringert. Der Widerstand wurde bei um so niedrigeren Werten konstant, mit je höherer Stromdichte, also bei je höherem Potential der Wasserstoff in den Palladiumdraht gepreßt wurde. Wurde dann die Elektrolyse unterbrochen, so entwich Wasserstoff in Bläschenform aus dem Palladium, und der Widerstand stieg wieder. Die Ergebnisse für verschiedene Stromdichten sind in Fig. 4 dargestellt, auf der Ordinate das Verhältnis der Widerstände vom beladenen zum unbeladenen Draht beim Konstantwerden für die auf der Abszisse verzeichneten Stromdichten.

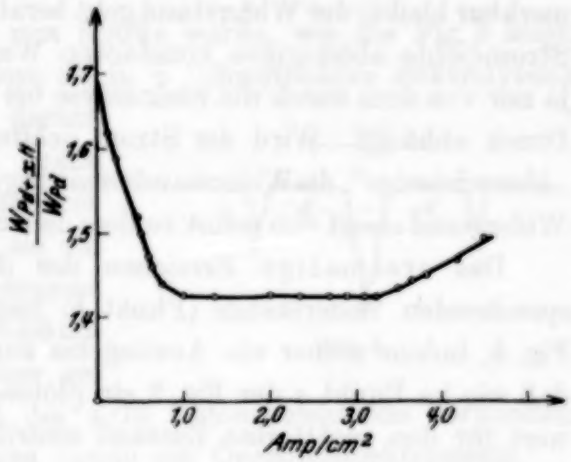


Fig. 4.

Man erkennt, daß bei kleinen Stromdichten der Wert für das Widerstandsverhältnis nahe dem Werte 1,69 bleibt, der (vgl. S. 2) dem gesättigten Palladium zukommt. Mit wachsender Stromdichte nimmt der Widerstand des Drahtes schnell ab, um bei einer Stromdichte von etwa 1 Amp./cm² einen konstanten Wert anzunehmen. Das in dem Diagramm weiterhin noch verzeichnete Wiederansteigen des Widerstands von der Stromdichte 3,2 Amp./cm² ab, gab sich bei näherer Untersuchung als Wirkung der Stromwärme bei der höheren Stromdichte zu erkennen. Bemerkt sei noch, daß sich durch Überladen des Drahtes mit Wasserstoff das Widerstandsverhältnis von dem Werte 1,69 bis 1,4 herabdrücken ließ.

Auf der so gewonnenen Grundlage erklären sich die in Fig. 2 und 3 dargestellten Beobachtungen, indem jetzt zu der früheren Erkenntnis, daß der Widerstand eines Palladiumdrahtes mit steigender Wasserstoff-

aufnahme bis zur Sättigungsgrenze wächst, die neugewonnene hinzukommt, daß der über die Sättigungsgrenze hinaus durch Anwendung höherer Stromdichten in das Palladium eingepreßte Wasserstoff den Widerstand nicht erhöht, sondern erniedrigt*. Belädt man nämlich mit höherer Stromdichte, dann ist in der Oberfläche des Drahtes bald der Zustand der Übersättigung eingetreten, während das Innere noch unterhalb der Sättigung ist. Im Inneren also nimmt der Widerstand bei Fortgang der Beladung noch zu, wärhend er im Randgebiet schon abnimmt. Die anfänglich bei konstanter Stromstärke der Zeit proportionale Widerstandszunahme erfolgt in dieser Periode — in der eine teilweise Abnahme sich hinzugesellt — verlangsamt; bis schließlich die Zunahme unmerklich wird gegenüber der Abnahme (Punkt *a* der Fig. 3) und nun bei Weiterbeladung nur die Abnahme bemerkbar bleibt: der Widerstand geht herab bis zu einem von der angewandten Stromdichte abhängigen konstanten Wert, da die Größe der Überladung ja nur von dem durch die Elektrolyse bei bestimmtem Potential ausgeübten Druck abhängt. Wird der Strom geöffnet (Punkt *b*), so entweicht dieser „überschüssige", die Widerstandserniedrigung bedingende Wasserstoff und der Widerstand steigt von selbst zu dem dem Sättigungszustand entsprechenden.

Das erstmalige Erreichen des dem übersättigten Zustande entsprechenden Widerstands (Punkt *b*) kann entweder so geschehen, wie in Fig. 3, indem vorher ein Anstieg bis zum Punkt *a* erfolgt, oder auch so, daß wie im Punkt *a* der Fig. 2 ein plötzlicher Sprung zu dem Widerstandswert für den gesättigten Zustand eintritt. Es scheint von Zufälligkeiten der Vorbehandlung abzuhängen, auf welchem der beiden Wege der Punkt *b* erreicht wird. Das weitere Verhalten beim Öffnen und Schließen des Stromes stimmt in beiden Fällen völlig überein.

Das für das Folgende wesentliche Ergebnis ist, daß es mit Hilfe der Widerstandsmessung möglich ist, einen Palladiumdraht in immer gleichem Betrage mit Wasserstoff zu beladen und das Verweilen des Wasserstoffs im Draht zu kontrollieren.

II. Die Diffusion des Wasserstoffs im stromlosen Palladiumdraht.

1. Verfolgung der Diffusion über längere Strecken. Um die Konzentration des Wasserstoffs an der ursprünglich beladenen Stelle und

* Auch Linde und Borelius (Ann. d. Phys. **84**, 747, 1927) fanden, als sie einen bei tiefer Temperatur beladenen Palladiumdraht den Wasserstoff bei höherer Temperatur in ein Vakuum abgeben ließen, zuerst eine Widerstandszunahme, dann erst Widerstandsabnahme.

damit das Diffusionsgefälle von der beladenen Stelle aus konstant zu halten, war anfänglich so verfahren worden, daß die Beladung des mittleren Teiles während der Beobachtung der Diffusion ständig fortgesetzt wurde. Der durch die Widerstandsmessungen erbrachte Nachweis, daß der Wasserstoff bis zur Sättigungsgrenze bei konstanter Temperatur auch nach Stromunterbrechung festgehalten wird, führte zu wesentlicher Vereinfachung der Versuche: Der Draht konnte zur weiteren Untersuchung aus dem Beladestromkreis entfernt werden.

Die nunmehr nächste Aufgabe war festzustellen, ob sich durch Messen der Potentialdifferenz gegen eine Normalelektrode an Drahtstellen, die der Beladungsstelle fern liegen, die Diffusion des Wasserstoffs im Draht über längere Strecken verfolgen läßt.

Ein Palladiumdraht von 0,1 mm Stärke wurde, wie die Fig. 5 zeigt, gebogen. Er wurde bis zur Grenze *dd* in n Schwefelsäure elektrolytisch mit Wasserstoff beladen. Dem darauf ganz in Luft befindlichen Draht wurde von unten her die Oberfläche einer n/10 Schwefelsäure genähert, bis sie die zu untersuchende spitzwinklig gebogene Stelle eben berührte. Die Schwefelsäure war unter Zwischenschaltung einer gesättigten Kaliumnitratlösung mit der n/10 Kalomelelektrode verbunden. Zur Messung der Potentialdifferenz diente ein Quadrantelektrometer.

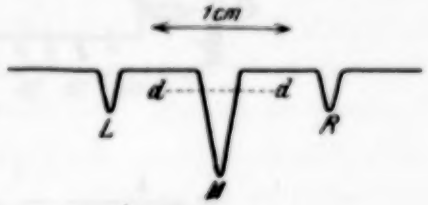


Fig. 5.

Die ursprünglich beladene Spitze *M* zeigte kurz nach der Beladung noch das Wasserstoffpotential. Es stieg aber bald in der Richtung zum Sauerstoffpotential in Form einer *e*-Funktion, wie Fig. 6 zeigt.

Auf dem erreichten Endwert, nahezu dem Potential der n/10 Kalomelelektrode, blieb es dann monatelang. Das Potential der beiden anderen von *dd* etwa 1 cm entfernten Spitzen *L* und *R* hielt sich nach der Beladung von *M* zunächst 3 bis 4 Tage unverändert auf dem ursprünglichen Sauerstoffpotential, das der Draht an der Luft hatte. Dann aber, nach 80 bis 100 Stunden, fiel das Potential der Spitzen langsam ab zum Wasserstoffpotential.

Das Diagramm Fig. 7 läßt erkennen, daß der Aufstieg der nach der Beladung das Wasserstoffpotential zeigenden Mitte und der Abfall der von vornherein Sauerstoffpotential zeigenden Seitenteile nicht, wie man erwarten sollte, zu demselben Endwert führt. Der Endwert, zu dem das Wasserstoffpotential in *M* nach Stromunterbrechung anstieg, lag stets

mehr als 0,1 Volt über dem Endwert, zu dem das Sauerstoffpotential in R und L durch den im Draht hinzudiffundierenden Wasserstoff sank.

Die Differenz rührt offenbar daher, daß in den beiden Fällen andere Vorgänge an der das Potential bestimmenden Drahtoberfläche stattfinden. An der vorher als Kathode benutzten und dabei reduzierten Stelle M (Fig. 5) wirkt der dort in hoher Konzentration vorhandene aktive Wasserstoff auf den molekularen Sauerstoff der angrenzenden Atmosphäre und reduziert ihn, wie das bekannt ist, zu Wasserstoffsuperoxyd, das nun potentialbestimmend wird. An den ursprünglich oxydierten Spitzen L und R aber wird durch

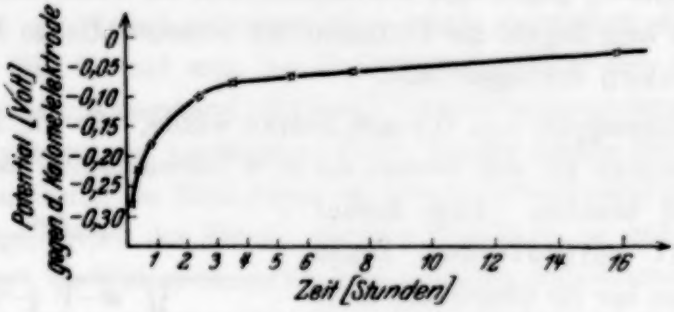


Fig. 6.

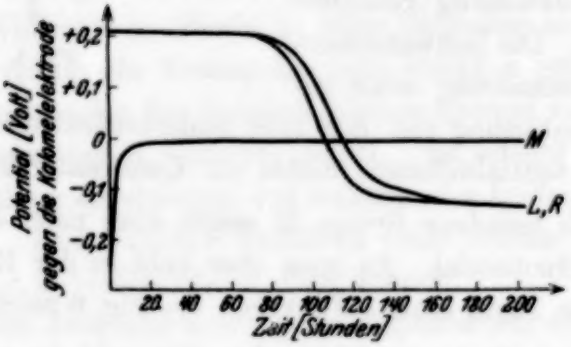


Fig. 7.

den aus dem Inneren herandiffundierenden Wasserstoff das Oxyd reduziert, wobei nicht, wie durch die Reduktion von molekularem Sauerstoff, H_2O_2, sondern direkt H_2O entsteht. Das ursprüngliche Oxydpotential sinkt mit dem Verschwinden des Oxyds unter das H_2O_2-Potential auf einen mehr dem Wasserstoffpotential sich nähernden Wert.

Daß das Verhalten der wasserstoffbeladenen Spitze M auf die Wirkung molekularen Sauerstoffs zurückzuführen ist, zeigt sich, wenn man in einem weiteren Versuch das Wasserstoffpotential dadurch in ein höheres Sauerstoffpotential überzuführen sucht, daß man die Spitze M, nachdem sie den Endwert in freier Atmosphäre erreicht hat, zur Anode bei der

Elektrolyse macht und von Zeit zu Zeit den Strom unterbricht, um *M* gegen die Kalomelelektrode zu messen. Das Potential steigt dann nicht stetig zu einem höheren Sauerstoffwert auf, sondern es sinkt, wie Fig. 8 zeigt, trotz der anodischen Polarisierung zunächst zum Wasserstoffpotential ab, um erst dann langsam zum Sauerstoffpotential anzusteigen. Die anodische Polarisation zerstört zunächst das durch Verweilen des mit Wasserstoff beladenen Palladiums an der Luft entstandene Wasserstoffsuperoxyd, so daß bei Stromunterbrechung die Wasserstoffbeladung wieder wirksam wird. Nach Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds wird dann der Wasser-

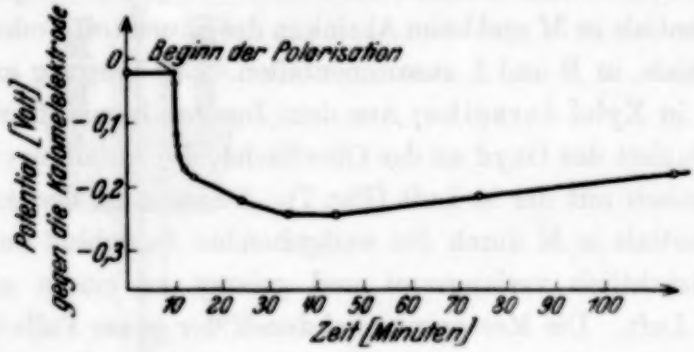


Fig. 8.

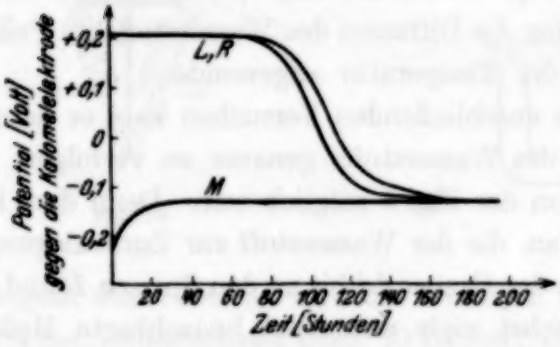


Fig. 9.

stoff an der Metalloberfläche durch weitere anodische Polarisation oxydiert, wobei in dem entstehenden starken Diffusionsgefälle auch das Drahtinnere von Wasserstoff, und zwar stärker als durch Einbringen in ein Hochvakuum, befreit wird.

Rührte aber die in Fig. 7 dargestellte Differenz der in Luft erreichten Endeinstellungen beim Ansteigen von *M* und Absinken von *R* und *L* nur von der an *M* stattfindenden Superoxydbildung aus molekularem Sauerstoff her, dann muß diese Differenz fortfallen, wenn man den Draht nach der Beladung von *M* in eine sauerstofffreie Umgebung bringt. Xylol erwies

sich dazu und für alle weiteren Versuche geeignet. Die Flüssigkeit mußte ein Nichtelektrolyt sein, da sonst zwischen den mit Wasserstoff beladenen und den unbeladenen Stellen Lokalströme wirksam würden. Außerdem mußte für das Folgende der Dampfdruck der Flüssigkeit die Erreichung höherer Temperaturen in bestimmten Grenzen erlauben.

Fig. 9 gibt eine Wiederholung des in Fig. 7 dargestellten Versuchs wieder, mit der einzigen Abweichung, daß der Palladiumdraht nach Beladung der Spitze *M* bis *dd* mit Wasserstoff in Xylol aufbewahrt und nur für die kurze Zeit der Potentialmessungen an die Luft gebracht wurde. Man erkennt, daß die nun erreichten Endwerte beim Ansteigen des ursprünglichen Wasserstoffpotentials in *M* und beim Absinken des Sauerstoff-, oder richtiger des Oxydpotentials, in *R* und *L* zusammenfallen. Der Vorgang an *R* und *L* ist in Luft und in Xylol derselbe: Aus dem Inneren hinzudiffundierender Wasserstoff reduziert das Oxyd an der Oberfläche; die Abfallkurve in Xylol (Fig. 9) ist identisch mit der in Luft (Fig. 7). Dagegen ist der Anstieg des Wasserstoffpotentials in *M* durch den weitgehenden Ausschluß molekularen Sauerstoffs beträchtlich verlangsamt und gelangt zu einem niedrigeren Endwert als in Luft. Die Messungen, bei denen der ganze Palladiumdraht nach Beladung seiner Mitte mit Wasserstoff in Xylol aufbewahrt wurde, erwiesen sich als sicher reproduzierbar, und so wurde dieses Verfahren bei allen Untersuchungen über die Diffusion des Wasserstoffs im Palladium und ihre Abhängigkeit von der Temperatur angewendet.

Bei diesen hier sich anschließenden Versuchen kam es darauf an, das allmähliche Vordringen des Wasserstoffs genauer zu verfolgen, als es mit dem Draht von der Form der Fig. 5 möglich war. Denn dort konnte nur die Zeit gemessen werden, die der Wasserstoff zur Zurücklegung der etwa 1 cm langen Strecke von der Grenze *dd* bis zu den Spitzen *R* und *L* braucht. Nun aber sollten möglichst viele und nahe benachbarte Meßstellen am Draht geschaffen und beim Versuch die in der Zeiteinheit zurückgelegte Strecke, d. h. die Zahl der Meßstellen, bestimmt werden, um die in bestimmter Zeit der Wasserstoff vorgerückt war.

Dazu wurde die in Fig. 1 skizzierte Anordnung so abgeändert, daß der Draht vor dem Aufbringen auf das Glasgestell über einer Schablone, wie Fig. 10 zeigt, an etwa 50 Stellen gleichmäßig hin und her geknickt wurde, in Abständen von jedesmal 1,85 mm. Die Knicke lagen nicht so, wie sie in der Figur zur besseren Erkennbarkeit gezeichnet sind, sondern um 90° aus der Zeichenebene gedreht. So war es möglich, an jeder Knickstelle das Potential gegen die n/10 Kalomelelektrode zu messen. Dies geschah, indem das ganze Gestell an dem oben aus dem Stopfen herausragenden Glasstab um einen

geeigneten Winkel nach vorn oder nach hinten vermittelst eines geeigneten Stativs gedreht wurde. Dann wurde der zu untersuchenden Zacke von unten her mit Hilfe eines Präzisionsstativs, welches vertikale und um eine Achse horizontale Bewegung erlaubte, die Öffnung *a* des in Fig. 11 dargestellten Gefäßes genähert, bis die darin befindliche Schwefelsäure die Zacke eben berührte. *b* war unter Zwischenschaltung einer gesättigten Kaliumnitratlösung mit der n/10 Kalomelelektrode verbunden. Das als Meßinstrument dienende Quadrantelektrometer gab für ein Volt 135 Skalenteile Ausschlag.

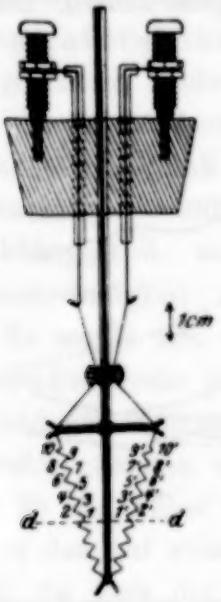


Fig. 10.

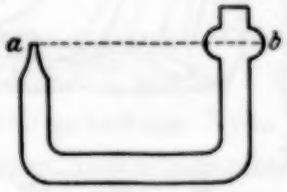


Fig. 11.

Zu Beginn des Versuchs wird der Draht in der Mitte auf eine Länge von etwa 4 cm, entsprechend etwa 20 Zacken, elektrolytisch mit Wasserstoff beladen und die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs durch die Widerstandserhöhung gemessen. Durch Messen der Potentiale an den verschiedenen Zacken wird festgelegt, wie weit die anfängliche Wasserstoffbeladung reicht. Sodann wird der Draht am Gestell in ein weites Probierglas mit Xylol getaucht, das in einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Nach bestimmten Zeiten wird der Draht aus dem Xylol emporgehoben und durch erneute Potentialmessungen an den Zacken festgestellt, um wie viele Zacken der Wasserstoff innerhalb des Palladiumdrahtes vorgerückt ist.

Es wurde zunächst ein langdauernder Versuch von mehr als zwölf Tagen angestellt, um zu prüfen, über welche Strecke sich die Diffusion des Wasser-

stoffs im Palladium noch gut verfolgen läßt, und um festzustellen, ob die Homogenität des Drahtes ausreicht zu einer gleichmäßigen Diffusion des Wasserstoffs nach beiden Seiten hin. Es war bei diesem langdauernden Versuch noch kein Gewicht auf Temperaturkonstanz gelegt, wie bei den späteren. Der Draht hatte von der beladenen Stelle aus je zehn Zacken, die in der Fig. 10 nach links mit 1 bis 10, nach rechts mit 1′ bis 10′ bezeichnet sind. In Fig. 12 sind die gemessenen Potentiale in Abhängigkeit von der Zeit für jede einzelne Zacke aufgetragen. Die Potentiale der Zacken 1 bis 10 sind durch gestrichelte Linien verbunden, die der korrespondierenden Glieder 1′ bis 10′ durch ausgezogene Linien. Das Potential

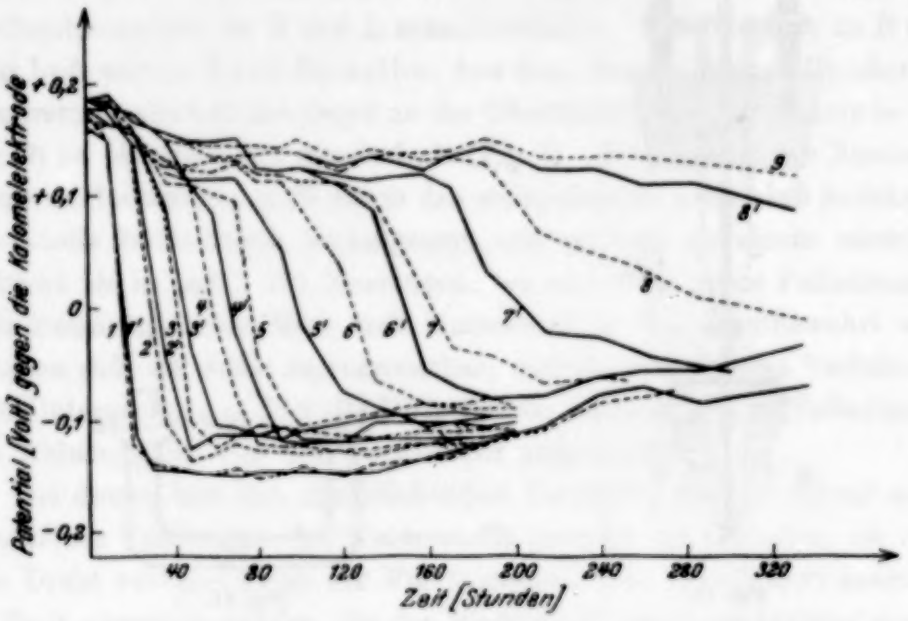


Fig. 12.

bleibt an den nicht elektrolytisch mit Wasserstoff beladenen Stellen zunächst konstant auf einem bestimmten Sauerstoffpotential (± 0,04 Volt). Die Zacken 1 und 1′ nehmen dann sehr schnell Wasserstoffpotential an. Je größer die Entfernung von der ursprünglich beladenen Stelle ist, je geringer also das Diffusionsgefälle ist, desto längere Zeit gebraucht der Wasserstoff, um von einer Zacke zur anderen zu gelangen; desto länger dauert auch der Abfall vom Sauerstoffpotential, was aus der Fig. 12 zu ersehen ist.

Man kann weiter beobachten, wie die einzelnen Zacken nach und nach alle denselben Wert des Wasserstoffpotentials annehmen. Die einzelnen Werte weichen maximal nur um 0,03 Volt voneinander ab. Nach Erreichung des der tiefsten Stelle entsprechenden Wasserstoffpotentials

erfolgt bei fortschreitender Verteilung des Wasserstoffs über den ganzen Draht wieder ein langsames Aufsteigen zum Sauerstoffpotential. Die bei diesem Versuch insgesamt vom Wasserstoff zurückgelegte Strecke betrug 1,5 cm.

Bei genauer Durchführung dieses Versuchs muß es möglich sein, aus der Steilheit des Abfalls zum Wasserstoffpotential auf die Geschwindigkeit des Wasserstoffs an der betreffenden Stelle zu schließen. Für das in dieser Arbeit angestrebte Ziel genügte das erhaltene Ergebnis: daß der Wasserstoff bei den ersten korrespondierenden Stellen sehr genau, aber auch noch bei den späteren annähernd zu gleicher Zeit ankommt.

2. Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit. Da in den geplanten Endversuchen — wie am Beginn dieser Arbeit angedeutet — ein Strom durch den Draht geschickt werden sollte, so war es erforderlich, den Einfluß der dadurch erhöhten Temperatur des Drahtes auf die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs kennenzulernen. Kennt man die Abhängigkeit, so kann man andererseits aus der gemessenen Diffusionsgeschwindigkeit auf die im Draht herrschende Temperatur schließen. Es wurde also die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in einem Palladiumdraht bei den konstant gehaltenen Temperaturen von 15, 40, 65 und 85° untersucht.

Der Draht, gehalten wie in Fig. 10, hatte jedesmal 50 Zacken, von denen rund 20 wie früher mit Wasserstoff beladen wurden. Der Draht kam dann in das auf konstanter Temperatur gehaltene Xylol, aus dem er nur für die Zeit der Potentialmessungen herausgenommen wurde. Dadurch, daß stets die Diffusion des Wasserstoffs von der Mitte des Drahtes aus untersucht wurde, die Diffusion des Wasserstoffs also gleichmäßig nach beiden Seiten sich verfolgen ließ, wurde mit einem Versuch auch immer gleichzeitig ein Kontrollversuch gemacht. Nur die Versuche wurden als gültig erklärt, bei denen innerhalb der Meßgenauigkeit der Anordnung ein gleichmäßiges Diffundieren des Wasserstoffs nach beiden Seiten des Drahtes festgestellt werden konnte. Außerdem wurde stets noch mit einem zweiten Draht genau derselbe Versuch gemacht. Die erhaltenen Werte waren gut reproduzierbar. Abweichungen fanden nur bei Inhomogenität des Drahtes statt, die sich dann auch im Entweichen von Wasserstoff aus dem Draht zeigte, indem der Drahtwiderstand nicht konstant blieb, sondern abnahm.

Aus den an den einzelnen Zacken gemessenen Potentialwerten gegen die $n/10$ Kalomelelektrode sollte erkennbar werden, bis zu welcher Zacke der Wasserstoff vorgedrungen ist. Nun geschieht aber die Potentialänderung

an jeder Zacke stetig. Zur Festlegung des Urteils darüber, ob der Wasserstoff an einer bestimmten Zacke als bereits angekommen angesprochen werden darf, wurde definiert: Eine Zacke wird als vom Wasserstoff noch nicht erreicht bezeichnet, wenn sie noch das Sauerstoffpotential des unbeladenen Drahtes zeigt. Die Zacke wird als vom Wasserstoff ganz erreicht bezeichnet, wenn ihr Potential bereits negativ gegen die Kalomelelektrode geworden ist. Die dazwischen liegenden Werte werden arithmetisch aufgeteilt, je nach dem Potential der Zacke. Der Wasserstoff wird dann als zur Hälfte oder zu einem Viertel angekommen bezeichnet.

Dementsprechend sind die Ergebnisse für die vier Temperaturen in Fig. 13 aufgetragen. Auf der Abszisse die Zeit in Stunden, auf der Ordinate

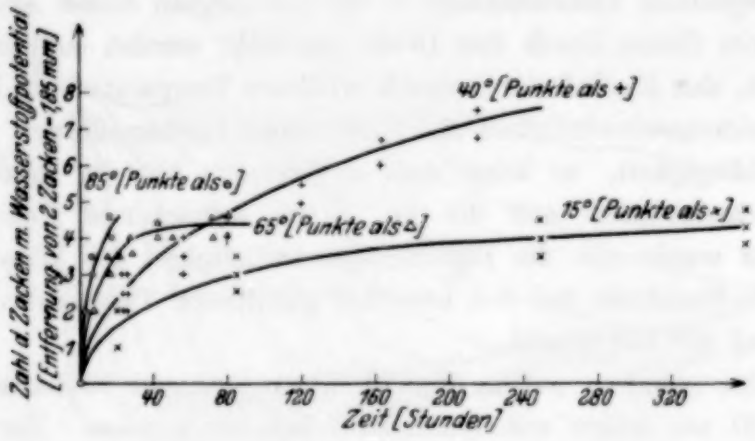


Fig. 13.

die zurückgelegte Wegstrecke, wobei als Einheit die Entfernung zwischen zwei Zacken = 1,85 mm genommen ist. Die senkrecht übereinanderliegenden, also für dieselbe Zeit geltenden Punkte, sind die Messungen nach links und nach rechts von der Beladungsstelle.

Man erkennt wieder, über wie große Strecken sich die Bewegung des Wasserstoffs im Draht verfolgen läßt; es ist nicht zweifelhaft, daß bei längerem Warten die Entfernung noch erheblich heraufzusetzen wäre. Die Vorgänge bei dieser Diffusion haben ein Analogon im Wärmeübergang bei der Berührung eines kalten und eines warmen Körpers. Die Theorie liefert dafür die Beziehung

$$\Theta = kS^2, \tag{1}$$

d. h. die Strecke S wird von der Wärme in einer Zeit Θ durchlaufen, die proportional S^2 ist. Für den Fall der Diffusion von Wasserstoff durch dünne Palladiumfolien haben Nernst und Lessing* dasselbe Gesetz als

* Göttinger Nachr. 1902, S. 46.

gültig erwiesen. Die Besonderheit dieses Falles gegenüber dem unsrigen besteht darin, daß die Ausgangskonzentration an der einen Seite der Palladiumfolie durch fortdauernde Elektrolyse erhalten bleibt. Aus den Kurven der Fig. 13 ergibt sich, daß das Gesetz im vorliegenden Falle bis zu einer Entfernung von 8 mm erfüllt ist. Darüber hinaus trifft dieses Diffusionsgesetz nicht mehr zu, weil sich da die Verdünnung des Wasserstoffs im Draht bereits bemerkbar macht und nun in der Mitte nicht mehr die Anfangskonzentration herrscht, was Voraussetzung für die Gültigkeit des Gesetzes ist.

Aus den aufgenommenen Kurven läßt sich für die vier untersuchten Temperaturen der Proportionalitätsfaktor k der quadratischen Beziehung berechnen.

Tabelle 1.

Temperatur t °C	k Std./mm²	ϑ ($S = 3{,}7$ mm) Std.
15	2,48	34
40	1,01	14
65	0,44	6
85	0,256	3,5

In der Tabelle 1 stehen die aus den Versuchen berechneten Werte k für die vier Temperaturen t (Celsius). Um eine anschauliche Vorstellung von der Größe der Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit zu geben, sind in einer weiteren Spalte die bei den verschiedenen Temperaturen erforderlichen Zeiten für eine Wegstrecke von zwei Zacken, d. h. 3,7 mm, vermerkt.

Die Versuche bei 65 und bei 85° mußten früher als die anderen abgebrochen werden, da der Wasserstoff bei diesen Temperaturen begann, den Draht zu verlassen, was sich durch dessen Widerstandsabnahme bemerkbar machte. Bei den andern Versuchen blieb der Widerstand während der ganzen Diffusion innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Selbst als sich der Wasserstoff von einer 4 cm langen Strecke auf eine solche von 7 cm verteilt hatte, war praktisch der Widerstand konstant geblieben. Der Widerstand eines mit Wasserstoff beladenen Palladiumdrahtes ist also von der Verteilung des Wasserstoffs im Draht unabhängig. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der von Fischer gefundenen linearen Proportionalität zwischen dem Widerstand eines beladenen Palladiumdrahtes und der aufgenommenen Wasserstoffmenge.

Es bleibt noch zu untersuchen, welche Gesetzmäßigkeit für die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Temperatur gilt. Borelius

und Lindblom* haben festgestellt, daß für die Diffusion elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs durch entkohlte Eisenrohre die Beziehung gilt:

$$m = A \cdot e^{-\frac{b}{T}}. \tag{2}$$

Hierbei ist m die Menge des diffundierten Wasserstoffs, T die absolute Temperatur des Rohres, A und b sind zwei Konstanten.. Bei verschiedenen Konzentrationsgefällen $\frac{dc}{dx}$ ist A diesen proportional, also

$$m = B \cdot \frac{dc}{dx} \cdot e^{-\frac{b}{T}} \ (B \text{ konstant}). \tag{3}$$

Zu unterscheiden ist zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit an einer Stelle des Drahtes und der Ausbreitungsgeschwindigkeit längs des Drahtes. Nur die Diffusionsgeschwindigkeit an der Beladungsgrenze, wo die Konzentration stationär ist (solange die Mitte des Drahtes noch die anfängliche Wasserstoffkonzentration besitzt), ist der Ausbreitungsgeschwindigkeit proportional. Die durch die Beladungsgrenze diffundierende Wasserstoffmenge m ist proportional $\frac{dc}{dx}$, ebenso wie die Diffusionsgeschwindigkeit an derselben Stelle. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit erhält man durch Differentiation von (1)

$$\frac{dS}{d\Theta} = \frac{1}{2kS}. \tag{4}$$

Es besteht demnach die Beziehung

$$m = \frac{C_1}{2kS} = C_2 \cdot \frac{dc}{dx} \tag{5}$$

oder

$$m = \frac{C_3}{k} \cdot \frac{dc}{dx}. \tag{6}$$

Gleichung (6) und (3) zusammen ergeben

$$\frac{1}{k} = C \cdot e^{-\frac{b}{T}} \tag{7}$$

oder

$$\log k = E + F \cdot \frac{1}{T}, \tag{8}$$

wo E und F zwei Konstanten sind. T ist die absolute Temperatur des Drahtes, k der Proportionalitätsfaktor von (1).

---

* Ann. d. Phys. **82**, 201, 1927.

Wir haben also den Proportionalitätsfaktor der Gleichung (1) in Beziehung gebracht zu der absoluten Temperatur des Drahtes. Nimmt man die oben in der Tabelle 1 angegebenen Wertepaare von k und T ($= t + 273^0$) und trägt $\log k$ in Abhängigkeit von $1/T$ auf, so ergibt sich die in Fig. 14 aufgezeichnete Kurve, die recht genau eine gerade Linie darstellt. Die von Borelius und Lindblom für Eisen gefundene Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff gilt in dem untersuchten Temperaturintervall auch für Palladium.

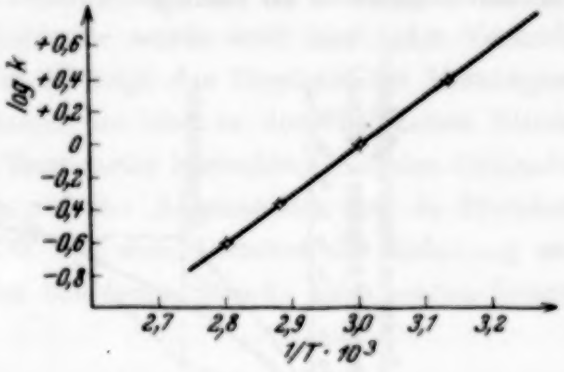


Fig. 14.

Die für das Folgende wesentlichen Ergebnisse dieses Teiles sind: Wird die Mitte eines Palladiumdrahtes mit Wasserstoff beladen, so diffundiert der Wasserstoff durch den Draht gleichmäßig nach beiden Seiten. Dabei konnte das Quadratgesetz der Diffusion bis auf Strecken von 8 mm für vier verschiedene Temperaturen als gültig erwiesen werden. Für die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit gilt die von Borelius und Lindblom für Eisen gefundene Beziehung $m = A \cdot e^{-\frac{b}{T}}$. Der Widerstand eines mit Wasserstoff beladenen Palladiumdrahtes ist unabhängig von der Verteilung des Wasserstoffs im Draht.

III. Die Wanderung des Wasserstoffs in Palladiumdrähten unter dem Einfluß einer elektromotorischen Kraft.

1. Nachweis der gesuchten Erscheinung. Für die Untersuchung, ob die Bewegung des Wasserstoffs im Palladiumdraht durch ein Stromgefälle beeinflußt werden könne, ist aus irgendwelchen bekannten Tatsachen kein Anhalt zu gewinnen über die Größe des anzuwendenden Potentialgefälles. Aus der Überlegung, daß die Elektronen im Überschuß vorhanden sind und daß zudem ihre Geschwindigkeit größer anzunehmen ist als die der Protonen, würde man schließen müssen, daß eine wirkliche Verschiebung des Wasserstoffs nur bei Anwendung eines sehr hohen Potentialgefälles zu erwarten ist. Ein hohes Potentialgefälle verbietet sich aber aus dem Grunde, weil dann der Wasserstoff infolge der Stromwärme aus dem Draht entweicht.

Wenn nun auch die genannten und noch weitere Überlegungen gegen einen positiven Ausfall des geplanten Versuchs zu sprechen schienen, so

lag doch andererseits in dem Umstand, daß Tatsachen aus verschiedenen Erscheinungsgebieten* immer wieder zu der Annahme führten, daß der in Metallen gelöste Wasserstoff wenigstens zum Teil in der Form von Protonen vorhanden sei, ein starker Anreiz, einen zwingenden Nachweis für deren Existenz zu suchen.

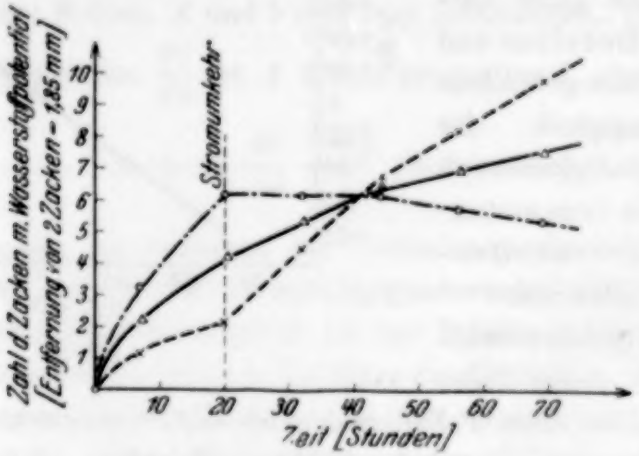


Fig. 15.

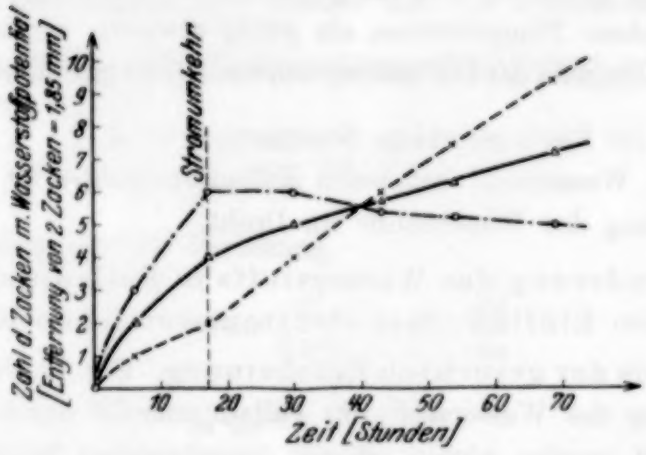


Fig. 16.

Es wurde also trotz der entgegenstehenden Argumente in Erwägung ihrer lediglich hypothetischen Natur unternommen, den Versuch bei so kleinem Potentialgefälle auszuführen, daß die Temperaturerhöhung durch die Stromwärme sicher unterhalb der Grenze blieb, bei der der Wasserstoff aus dem Draht zu entweichen beginnt. Die Kontrolle für das Verbleiben erfolgt durch die Widerstandsmessung. Für den Versuch diente

* W. Richardson, Phil. Mag. **7**, 266, 1904; K. Bennewitz und P. Günther, ZS. f. phys. Chem. **111**, 257, 1924; P. Andersen, Journ. chem. soc. **121**, 1153, 1922; O. Schmidt, ZS. f. phys. Chem. **133**, 263, 1928.

die gleiche Anordnung wie im zweiten Teil der Arbeit. Ein gezackter Draht wurde auf eine Strecke von 4 cm mit Wasserstoff beladen und nach Messen der Potentiale der einzelnen Zacken in Xylol gebracht, welches mit fließendem Wasser auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Dabei aber wurde eine Spannung an den Draht gelegt, also ein bestimmter Gleichstrom hindurchgeschickt. Zur Kontrolle wurde auch hier jeder Versuch gleichzeitig zweimal gemacht. Fig. 15 zeigt das Ergebnis der Messungen für eine Stromstärke von 1,25 Amp., wo also in dem beladenen Stück eine Spannung von 0,32 Volt pro Zentimeter herrschte. Auf der Ordinate ist die zurückgelegte Wegstrecke, auf der Abszisse die Zeit in Stunden aufgetragen. Gezählt wird die Zeit von dem Aufhören der Beladung an, die Zahl der Zacken vom Ende der beladenen Strecke nach beiden Seiten

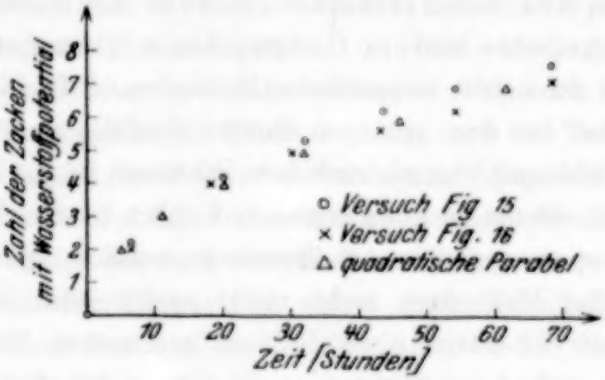


Fig. 17.

hin. Die gestrichelte Kurve zeigt das Wandern des Wasserstoffs nach der linken, die strichpunktierte Kurve dasselbe nach der rechten Seite des Drahtes. Zuerst wurde der negative Pol der Spannung an die rechte Seite des Drahtes gelegt: Deutlich sieht man ein Voreilen des Wasserstoffs dorthin. Nach einiger Zeit wurde, um jede Zufälligkeit in der Beschaffenheit des Drahtes auszuschließen, die Stromrichtung umgekehrt. Man erkennt, wie der Wasserstoff sofort auf diese Änderung reagiert. Fig. 16 zeigt — um die sichere Reproduziebarkeit der Ergebnisse zu erweisen — die Darstellung eines unter gleichen Bedingungen der Temperatur und der Stromstärke, aber mit einem anderen Draht ausgeführten Versuchs.

In beiden Figuren sind noch die arithmetischen Mittelwerte der zu gleicher Zeit beobachteten Werte aufgezeichnet und durch eine ausgezogene Linie verbunden. Diese Linie stellt dar, wie der Wasserstoff im Draht gleichmäßig nach beiden Seiten gewandert wäre, wenn keine Spannung am Draht gelegen, wohl aber darin die durch die hohe Stromstärke bedingte Temperatur geherrscht hätte. In Fig. 17 sind die arithmetischen

Mittelwerte beider Versuche und dazu Punkte einer quadratischen Parabel aufgetragen. Man sieht, wie auch hier wieder das Diffusionsgesetz [Gleichung (1)] erfüllt ist. Aus dem Parameter der Parabel muß man nach Fig. 14 auf die im Draht herrschende Temperatur schließen können. Man findet $k = 0{,}365$ und demnach $t = 72^0$.

Daß bei dieser Temperatur der Wasserstoff noch nicht den Draht verläßt, leuchtet ein, wenn man bedenkt, daß der Draht durch die ständige äußere Kühlung an der Oberfläche eine tiefere Temperatur hat. Derartige Versuche wurden in großer Zahl ausgeführt. Die Stromrichtung wurde dabei bis zu viermal gewechselt, stets mit dem Ergebnis, daß kurz nach der Umkehr der Stromrichtung das Voraneilen des Wasserstoffs zu dem nunmehr negativen Drahtende erfolgt.

2. Verhalten des Wasserstoffs bei sehr kleinem Potentialgefälle. Versuche, eine untere Grenze der wirksamen Spannung zu finden. Die zunächst erstaunliche Tatsache, daß der Wasserstoff im Palladium schon bei dem geringen Potentialgefälle von 0,32 Volt pro Zentimeter der Richtkraft des elektrischen Stromes folgt, legt es nahe, die Spannung noch weiter herabzusetzen und führt zu der Fragestellung, ob sich eine Grenzspannung, eine Art Zersetzungsspannung auffinden läßt, unterhalb deren das Phänomen nicht mehr nachweisbar ist. Denkbar wäre es ja, daß der Übertritt eines Protons aus einem Elementargitter des Metalls in ein anders orientiertes — da wir es bei diesen Versuchen nicht mit Einkristalldrähten zu tun haben — eine bestimmte Arbeit erfordert. Die Versuche zeigten, daß immer weiteres Herabsetzen der Spannung das Phänomen nicht zum Verschwinden bringt. Schließlich wurde ein Palladiumdraht wie gewöhnlich beladen und dann auf eine Temperatur von 40° C gebracht, bei der die gewöhnliche Diffusion des Wasserstoffs noch ziemlich groß und gut zu verfolgen ist, bei der aber nach den Widerstandsmessungen noch kein Wasserstoff den Draht verläßt. Es wurde nun so lange gewartet, bis die einfache Diffusion des Wasserstoffs, die also bedingt ist allein durch die Konzentrationsunterschiede, fast keinen Fortschritt mehr erkennen ließ, was nach etwa 80 Stunden geschehen war. Dann wurde ein Strom von 0,12 Amp. durch den Draht geschickt, so daß an der beladenen Stelle des Drahtes eine Spannung von höchstens 0,025 Volt pro Zentimeter herrschte. Infolge der durch den Stromdurchgang hervorgerufenen Temperaturerhöhung im Draht diffundierte der Wasserstoff im Diffusionsgefälle zunächst noch einige Zacken weiter. Von einem Einfluß der Spannung auf die Diffusion war anfangs nichts zu spüren. Erst nach sechstägiger Einwirkung der Spannung war der Wasserstoff nach dem

negativen Drahtende um eine halbe Zacke, also um rund 1 mm, vorausgewandert. Ein Parallelversuch zeigte nach dieser Seite die Differenz einer ganzen Zacke. Nach weiteren 10 Tagen hatte der Wasserstoff nach der Minusseite bei dem ersten Draht einen Vorsprung von $1^1/_2$ Zacken, während der andere Draht eine Differenz von $2^1/_2$ Zacken aufwies. Zwei weitere Drähte wurden während dieser ganzen Zeit konstant auf 40° C gehalten. Diese zeigten keinerlei Verschiedenheit in der Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs nach beiden Seiten des Drahtes. Die Versuche beweisen, daß auch noch durch die geringe Spannung von 0,025 Volt pro Zentimeter eine Beeinflussung der Diffusion vorhanden ist. Aus der mittleren Differenz von zwei Zacken bestimmt sich dabei die Geschwindigkeit pro Volt/cm zu $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ cm/sec.

3. Verhalten des Wasserstoffs bei höheren Spannungen. Ließ man ein höheres Potentialgefälle, in dem wiedergegebenen Beispiel 0,54 Volt pro Zentimeter, im Draht wirken, so stieg auch bei starker äußerer Kühlung die Temperatur im Draht so hoch, daß ein Teil des Wasserstoffs entwich, wie durch die Widerstandsmessung festgestellt werden konnte. Indem nun der Widerstand des frischbeladenen Drahtes vor Anlegung des Potentialgefälles bei zwei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde und dann noch der Widerstand sofort nach Einschaltung des Stromes von 2 Amp. (durch Feststellung der Spannung an den Enden des Drahtes), so konnte die beim Stromdurchgang im Draht sich einstellende Temperatur angegeben werden. Sie betrug unter den angegebenen Verhältnissen 110°. Aus der in Fig. 14 wiedergegebenen Beziehung konnte die Parabel abgeleitet werden, welche darstellt, wie bei der Temperatur von 110° der Wasserstoff von der beladenen Mitte aus nach beiden Seiten diffundiert wäre, wenn keine Spannung am Draht gelegen und kein Wasserstoff den Draht verlassen hätte. In Fig. 18 stellt die durchgezeichnete Kurve diese Parabel dar. Das teilweise Entweichen des Wasserstoffs bei der hohen Temperatur gestaltet diesen Versuch zu einer besonders eindringlichen Erscheinungsform der Wanderung des Wasserstoffs im Stromgefälle. Bei der Temperatur von 110° im Draht entweicht nämlich bereits so viel Wasserstoff, daß an der negativen Seite die durch den Strom zugeführte Menge zum Ersatz nicht ausreicht. Man erkennt in Fig. 18, daß an der negativen Seite das Vordringen des Wasserstoffs unter dem Einfluß des Stromes geringer ist, als die bloße Diffusion bei derselben Temperatur gewesen wäre, unter der Voraussetzung, daß kein Wasserstoff den Draht verlassen hätte. An dem positiven Ende aber, wo der infolge der hohen Temperatur entweichende Wasserstoff fehlt und außerdem noch Wasserstoff im Strom-

gefälle zum anderen Drahtende abgewandert ist, zeigt sich sogar ein Zurückweichen des Wasserstoffs bis in die ursprünglich beladene mittlere Strecke hinein. Da wir die Zacken von den beiden Enden der Beladungsstelle zählen, erscheint dieses Fortwandern aus dem beladenen Teil in den negativen Vorzeichen der den zurückgelegten Zacken zukommenden Zahlen.

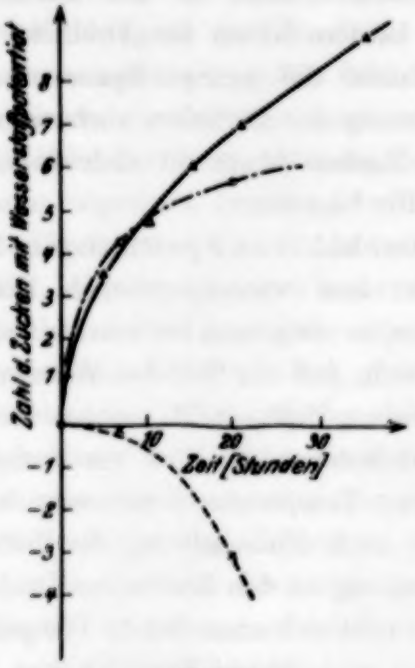


Fig. 18.

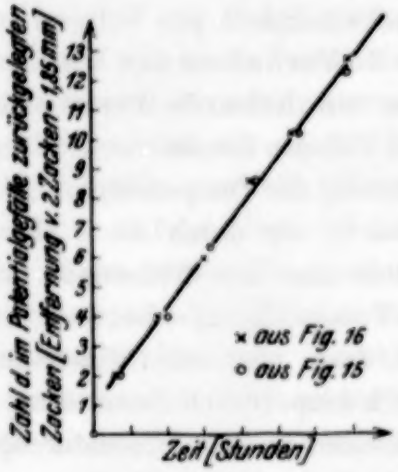


Fig. 19.

4. Die Stromwirkung auf den Wasserstoff in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von Spannung und Temperatur. Einen Einblick in die Gesetzmäßigkeiten der Wanderung des Wasserstoffs im Stromgefälle unter Ausschluß der einfachen Diffusion erhält man, wenn man die Differenz der nach beiden Seiten hin zurückgelegten Anzahl Zacken aufträgt in Abhängigkeit von der Zeit. In Fig. 19 ist dementsprechend die Zahl der Zacken, um die der Wasserstoff bei den in den Fig. 15 und 16 dargestellten Versuchen bevorzugt zum negativen Pol gewandert ist, in Abhängigkeit von der Einwirkungsdauer der Spannung aufgetragen. Man sieht, daß abgesehen von den Anfangswerten die im Potentialgefälle durchwanderte Wegstrecke der Dauer der Einwirkung direkt proportional ist. Die Anfangswerte zeigen kleine Abweichungen; manchmal ist dabei die Wirkung größer, manchmal kleiner als der im weiteren Verlauf gefundene Wert. Aber schon vom zweiten gemessenen Werte ab gilt die

lineare Beziehung. Die Ursache der anfänglichen Abweichung ist vermutlich nur darin zu suchen, daß sich die Grenze der ursprünglichen Beladung nicht immer genau fixieren läßt, da sie manchmal zwischen zwei Meßstellen liegt. Wurde bei einer Stromstärke von 1 Amp. in dem wie immer 0,1 mm starken Palladiumdraht das umgebende Xylol mit Wasser von 7° umspült, wodurch im Draht selbst eine Temperatur von 33° sich einstellte, wie wieder aus der einfachen Diffusion bestimmt wurde, so fand sich die lineare Beziehung zwischen der Stromdauer und der Zackendifferenz (nach beiden Seiten von der Beladungsstelle) bestätigt bis zu etwa 150 Stunden, wie das in Fig. 20 für zwei gleich behandelte Drähte zur Darstellung kommt.

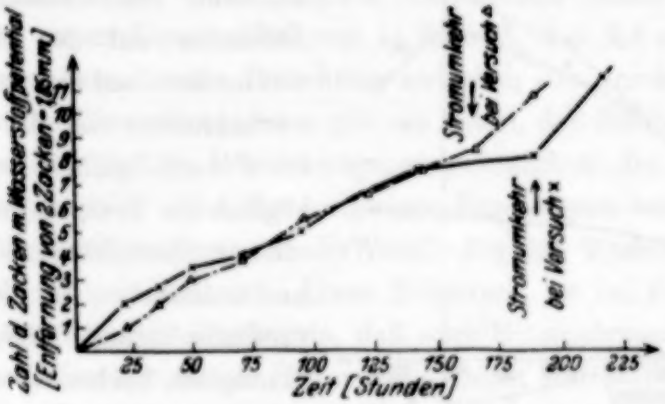


Fig. 20.

Aus dem Bestehen des linearen Verlaufs würde man zu dem Schluß gelangen, daß der Wasserstoff im Potentialgefälle mit harten Grenzen wandert. Die eben gemachte Feststellung aber, daß bei sehr langdauerndem Wirken des Stromes in derselben Richtung Abweichungen von der Linearität stets in demselben Sinne sich zeigen, nämlich in einer scheinbaren Abnahme der Stromwirkung, weist darauf, daß die Konzentration des vom Potentialgefälle in die ursprünglich nicht beladenen Teile geführten Wasserstoffs sich vermindert und schließlich so gering wird, daß sie an den zuletzt erreichten Meßstellen nicht mehr ausreicht, um gegen die Kalomelelektrode ein deutliches Wasserstoffpotential zu geben. Der Beweis für diese Deutung wird erbracht, indem man nach Erreichung der Wirkungsverminderung die Stromrichtung umkehrt. Die Spuren von Wasserstoff verschwinden dann aus den seine Anwesenheit nur eben noch andeutenden Zacken so rasch, daß die der neuen Stromrichtung entsprechende Wirkung erheblich verstärkt erscheint, wie in Fig. 20 deutlich hervortritt.

Versuche, einerseits bei konstanter Temperatur den Einfluß des Potentialgefälles, andererseits bei konstantem Potentialgefälle den Einfluß der Temperatur zu studieren, erwiesen sich für den ersten Teil als nicht durchführbar. Denn die Temperaturerhöhung im Draht, die bei einer für diese Messungen in Betracht kommenden Steigerung der Stromstärke sich einstellt, ist durch äußere Kühlung nicht zu kompensieren. Versuche mit intermittierendem Gleichstrom, bei dem während der mehrere Sekunden betragenden Unterbrechungszeit nur einfache, d. h. stromlose Diffusion stattfindet, während des sehr viel kürzeren Stromschlusses aber Diffusion auf der einen Seite vermehrt, auf der anderen Seite vermindert um die Bewegung im Potentialgefälle, ergaben bezüglich der Temperatur im Draht schwer übersehbare Verhältnisse und entbehrten der sicheren Reproduzierbarkeit. Wohl aber war es möglich, bei konstantem Potentialgefälle die Temperatur im Draht von außen her durch das Heizbad zu erhöhen. So wurde im Anschluß an den zuletzt geschilderten Versuch, in welchem bei einer Stromstärke von 1 Amp. durch äußere Kühlung die Temperatur des Drahtes auf 33° C gehalten worden war, jetzt bei der festgehaltenen Stromstärke von 1 Amp. die Temperatur im Draht von außen her auf 49° C gesteigert . . ., wie wieder aus den Kurven für die stromlose Diffusion entnommen werden konnte. Man erkennt in Fig. 21, die in der Anlage der Fig. 15 gleicht, wie die Spannung auf die Wanderung des Wasserstoffs wirkt, wenn der Draht während langer Zeit in derselben Richtung polarisiert wird. Die gestrichelte Kurve (*b*) zeigt das Wandern des Wasserstoffs nach der linken (bis *U* positiven, dann negativen), die strichpunktierte (*a*) nach der rechten (bis *U* negativen, dann positiven) Seite des Drahtes. Die ausgezogene Linie gibt die arithmetischen Mittelwerte beider Kurven, stellt also die einfache Diffusion bei der im Draht herrschenden Temperatur dar. Infolge der stromlosen, durch die erhöhte Temperatur beschleunigten Diffusion im Konzentrationsgefälle wird die Bewegung des Wasserstoffs zunächst nur zum positiven

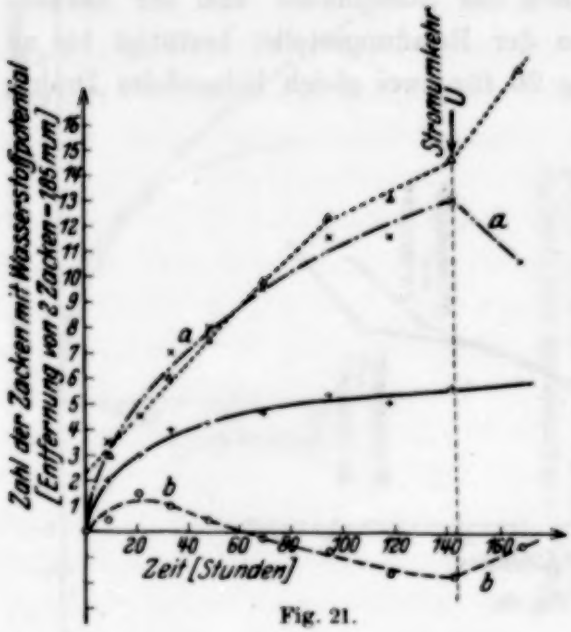


Fig. 21.

Pol hin erkennbar. Während aber die Spannung konstant bleibt, nimmt das Konzentrationsgefälle mit der Zeit durch das Entweichen von Wasserstoff beschleunigt ab, so daß schließlich die Wirkung der Spannung überwiegt, die Folge ist ein Fortwandern des Wasserstoffs aus dem positiven Ende der ursprünglich beladenen Stelle. Die punktiert eingezeichnete Kurve stellt wieder die Differenz der zurückgelegten Zacken auf beiden Seiten, also die Wirkung der Spannung allein dar und läßt den beschriebenen Verlauf erkennen. Die Differenz der Zacken zeigt sich zunächst wie in den früheren Fällen der Einwirkungsdauer direkt proportional; dann wächst sie weniger stark an, nimmt aber bei Stromumkehr wieder stärker zu. Bis *U* ergibt sich die punktierte Kurve als die Differenz der Kurven *a* und *b*. Die Wanderung des Wasserstoffs wurde bei diesem Versuch bis zu einem Unterschied von 14 Zacken, d. i. 2,6 cm, verfolgt.

Die gefundene lineare Beziehung zwischen der durchwanderten Wegstrecke und der Einwirkungsdauer gibt ein Mittel, den Einfluß von Spannung und Temperatur auf die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs gesondert zu erhalten. Aus den bisherigen Ergebnissen war zu folgern, daß die Wirkung der Spannung auf die Wanderung des Wasserstoffs der Spannung direkt proportional ist. Diese Folgerung ist im Einklang mit dem Ergebnis des früheren Abschnitts, daß eine Minimalspannung für die Bewegung des Wasserstoffs im Stromgefälle nicht auffindbar ist, und findet im folgenden Bestätigung durch die Feststellung, daß die bei verschiedenen Spannungen bestimmten Wanderungsgeschwindigkeiten des Wasserstoffs sich gut in eine Kurve (Fig. 22) für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeiten einordnen. Zur Vervollständigung der dargestellten Messungsreihe wurden noch Versuche mit 1 Amp. und 0,8 Amp. ausgeführt. Das Xylol wurde dabei einmal mit fließendem Wasser von 7° C, dann mit solchem von 25, 33 und 40° gleichmäßig temperiert. Die Bestimmung der Temperatur der Drähte geschah wie früher durch Ermittlung der Diffusionskonstanten aus der einfachen Diffusionsgeschwindigkeit auf Grund der Fig. 14. Mit einer Stromstärke von 0,25 Amp. und Kühlung mit fließendem Leitungswasser gelang es außerdem noch, die Temperatur im Draht auf 10° C zu halten. Infolge der geringen Spannung war jedoch auch keine starke Einwirkung auf die Bewegung des Wasserstoffs zu erwarten. Daher wurden bei diesem Versuch nach genauer Festlegung der Grenzen der Wasserstoffbeladung erst nach 19 Tagen die Potentialmessungen wiederholt. Sechs gleichzeitig ausgeführte Versuche zeigten nach dieser Zeit ein Wandern des Wasserstoffs im Potentialgefälle um die Entfernung von 2, 2, $2^1/_2$, $1^3/_4$, $1^3/_4$, 2 Zacken. Da die Grenze, bis zu

der die ursprüngliche Wasserstoffbeladung reicht, gerade mitten zwischen zwei Zacken liegen kann, also nicht genau zu ermitteln ist, befinden sich die gefundenen Werte innerhalb der Fehlergrenze. Bei den früher angeführten Messungen hob sich der Fehler dadurch heraus, daß die Wirkung der Spannung sehr viel größer war und deshalb die Messungen in viel kürzeren Zeitabständen wiederholt werden konnten. In dem eben geschilderten Falle, in welchem für jeden Einzelversuch nur eine Messung vorlag, wurde der Fehler durch Mittelung über die schon angegebenen Werte von sechs Versuchen beseitigt. In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse der in dieser Richtung unternommenen Versuche zusammengestellt. Die angegebenen Werte sind jeweils das Mittel aus drei Einzelversuchen. Nur der Wert der letzten Zeile wurde wie erwähnt aus sechs Einzelversuchen ermittelt.

Tabelle 2.

J Amp.	Temperatur des Bades	Temperatur des Drahtes	W_t $W_t = W_{18}(1 + 0{,}002\,\Delta t)$ Ohm/cm	$E = J \cdot W_t$ Volt	Zeit zur Zurücklegung einer Zacke = 1,85 mm Stdn.	Geschwindigkeit bei 1 Volt pro cm in cm/sec · 10^5
1,25	11°	72°	0,256	0,32	5,9	2,72
1,0	40	60	0,250	0,250	8,69	2,41
1,0	35	49	0,245	0,245	10,7	1,96
1,0	7	33	0,238	0,238	20,6	1,04
0,8	33	51	0,246	0,197	14,7	1,77
0,8	7	20	0,232	0,186	36	0,76
0,25	7	10	0,227	0,057	228	0,395

Die Tabelle gibt die durch den Draht geschickte Stromstärke, die Temperatur des Bades, die aus der Diffusionsgeschwindigkeit berechnete Temperatur des Drahtes, den der Temperatur entsprechenden Widerstand des Drahtes, die demnach am Draht pro Zentimeter anliegende Spannung, die zur Erzeugung der Differenz um eine Zacke erforderliche Zeit und schließlich die daraus berechnete Geschwindigkeit in cm/sec.

Eine Vergrößerung des Temperaturintervalls ist schwierig. Nach oben ist sie dadurch beschränkt, daß bei höheren Temperaturen der Wasserstoff den Draht verläßt. In das Gebiet tieferer Temperaturen kommt man schlecht, weil zur Erzielung einer deutlichen Protonenwanderung infolge der geringen Geschwindigkeit der Protonen die Spannung nicht zu klein gewählt werden darf, hohe Stromstärken aber eine wirksame Kühlung erschweren.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, steigt die Geschwindigkeit mit der Temperatur und damit auch die Beteiligung des Wasserstoffs an der Stromleitung. In mit Wasserstoff beladenem Palladium haben wir demnach

Elektronenleitung, die mit steigender Temperatur abnimmt, und andererseits die den Protonen zugeschriebene Leitung, die mit steigender Temperatur zunimmt. Mit anderen Worten: Die Elektronenleitung bedingt einen positiven, die Protonenleitung einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. Hiermit erklärt sich der Befund von Beckmann*, daß dem mit Wasserstoff beladenen Palladium ein kleinerer Temperaturkoeffizient des Widerstandes zukommt als dem reinen Metall.

Auf Grund der zum Ausgang genommenen Vorstellung, daß der Wasserstoff im Palladium in Atome und weiterhin in Proton und Elektron dissoziiert ist, läßt sich die experimentell gefundene Temperaturabhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs im Stromgefälle, also die Temperaturabhängigkeit der Protonenwanderung in folgender Weise darstellen. Bei der stromlosen Diffusion wandern Proton und Elektron zusammen und lassen sich wie die Ionen eines Elektrolyten nicht in merklicher Weise voneinander trennen. Ihre gemeinsame Diffusionsgeschwindigkeit, d. i. also die Diffusionsgeschwindigkeit atomaren Wasserstoffs, ergab sich aus den Messungen des zweiten Teiles dieser Arbeit. Die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt q diffundierende Wasserstoffmenge m ist bestimmt durch die Geschwindigkeit U der Protonen und V der Elektronen, die Gaskonstante R, die absolute Temperatur T und das Konzentrationsgefälle $\frac{dc}{dx}$:

$$m = -\frac{2UV}{U+V} RTq \frac{dc}{dx}.$$

Bei den Versuchen war q konstant ($2r = 0{,}1$ mm). Daher wird

$$m = \frac{UV}{U+V} T \text{ const } \frac{dc}{dx}.$$

Nun ist aber nach der Gleichung (6), S. 16

$$m = \frac{C_2}{k} \cdot \frac{dc}{dx},$$

worin k der Proportionalitätsfaktor der Beziehung $\Theta = kS^2$ ist (S. 14).

Zusammengefaßt ergeben die beiden Gleichungen:

$$\frac{1}{k} = \text{const } \frac{UV}{U+V} \cdot T.$$

Da anzunehmen ist, daß im Nenner die Geschwindigkeit der Protonen U gegen die der Elektronen zu vernachlässigen ist, ergibt sich

$$\frac{1}{k} = \text{const } UT \quad \text{oder} \quad \underline{UkT = \text{const.}}$$

* Ann. d. Phys. **46**, 481, 1915.

Die Prüfung der Konstanz von UkT unabhängig von der Temperatur gibt die Tabelle 3.

Tabelle 3.

T °C	k Std/mm²	U cm/sec · 10^5	$U \cdot k \cdot T$
283	3.16	0,395	355
293	2,09	0,76	467
306	1,29	1,04	412
322	0,74	1,96	465
324	0,707	1,77	408
333	0,525	2,41	423
345	0,372	2,72	350

U und T sind der Tabelle 2 entnommen, k der Fig. 14. Da die absolute Größe der Produkte $U \cdot k \cdot T$ keine Rolle spielt, sondern nur die relativen Werte, wurde darauf verzichtet, die Einheiten umzurechnen. Die Übereinstimmung der Produkte erscheint in Anbetracht ihrer Herleitung befriedigend. Der Mittelwert der Produkte UkT ist 410. In Fig. 22 sind die beobachteten Geschwindigkeiten der Protonen U in Abhängigkeit von der Temperatur eingezeichnet. Die durchgelegte Kurve gibt die Werte an, für die $U \cdot k \cdot T = 410$ ist. Die gefundenen Werte liegen unregelmäßig um diese Kurve herum verteilt.

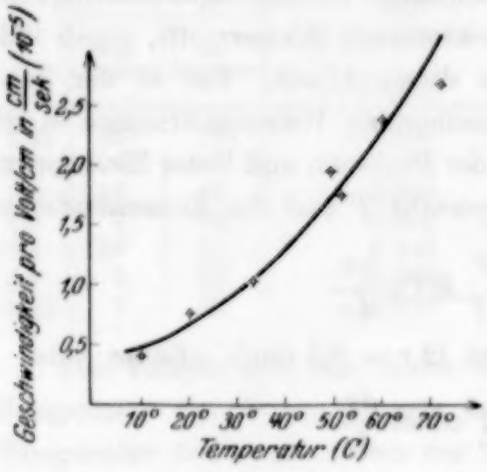


Fig. 22.

Ein Zahlenwert für die Protonengeschwindigkeit ergibt sich aus

$$U_1 k_1 T_1 = U_2 k_2 T_2.$$

Bedeutet β den Temperaturkoeffizienten der Protonengeschwindigkeit so ist

$$U_1 k_1 T_1 = U_1 (1 + \beta (T_2 - T_1) k_2 T_2,$$

also

$$\beta = \frac{k_1 T_1 - k_2 T_2}{k_2 T_2 (T_2 - T_1)}.$$

In dem untersuchten Temperaturintervall ergibt sich so bei den tiefen Temperaturen ein mittlerer Wert für β von 4,5%. Nach den höheren Temperaturen nimmt er ab auf 3,5%. Wie bei Elektrolyten entspricht also auch hier der geringen Geschwindigkeit ein hoher Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit.

Schlußbemerkung. Die Tatsache, daß der von Palladium gelöste Wasserstoff im Potentialgefälle zum negativen Pol wandert, sich also als positiv geladen erweist, ist gefunden worden in konsequenter Weiterführung der Annahme von Hoitsema, Roozeboom* u. a., die Sieverts** auf Grund neuerer Untersuchungen so formuliert: „Die die Beziehungen zwischen dem Wasserstoffdruck p und der Löslichkeit L_p des Wasserstoffs im Palladium darstellende Gleichung $L_p = k_1\sqrt{p} + k_2 p$ kann physikalisch so gedeutet werden, daß sich die Wasserstoffmoleküle in der Gasphase und in der Lösung im Dissoziationsgleichgewicht mit den Atomen befinden, und daß für die Moleküle und Atome das Henrysche Gesetz gilt". Vom Wasserstoffatom im Metall wird nun in der vorliegenden Arbeit angenommen, daß es wie die Metallatome selbst Elektronen abspaltet und dementsprechend eine positive Ladung trägt. Nun hat man*** aber darauf hingewiesen, daß die Kurven von Hoitsema, Roozeboom u. a. nicht wahre Gleichgewichte darstellen, weil die Isothermen nicht identisch erhalten werden, wenn man dem Gleichgewicht von der einen oder anderen Seite zustrebt. Berechtigung aber, aus der gefundenen Proportionalität auf Dissoziation des vom Metall gelösten Wasserstoffs in die Atome zu schließen, besteht bekanntlich nur, wenn es sich um wahre Gleichgewichte handelt. Wie Gillespie und Hall aber weiterhin zeigen, gelingt es zwar nicht, bei isothermer Aufnahme und Austreibung des Wasserstoffs zu identischen Gleichgewichten zu gelangen, wohl aber, wenn man nach der bei bestimmter Temperatur erfolgten Sättigung den überschüssigen Wasserstoff aus der Gasphase entfernt und darauf kurze Zeit auf 360° erhitzt. Nach solchem Vorgehen werden auf beiden Wegen identische Gleichgewichte erhalten. Zu bemerken wäre dazu noch, daß es vielleicht überhaupt nicht angängig ist, den Begriff der teilweisen Dissoziation, wie er in der Dissoziationskonstante zum Ausdruck kommt, auf eine Lösung in einem festen Metallgitter anzuwenden, von dem jedenfalls anzunehmen ist, daß die Energieverteilung auf die einzelnen Elementargitter eine gleichmäßige ist, wo also durchweg entweder vollständige oder gar keine Dissoziation herrschen würde, wenn dieser Begriff hier Geltung haben soll.

Ein weiterer Einwand gegen die unserer Untersuchung zugrunde gelegte Annahme ergibt sich aus der Abweichung der Wärmetönung, die man für die Absorption des Wasserstoffs im Palladium gefunden hat

---

* ZS. f. phys. Chem. **17**, 1, 1895.

** Ebenda **88**, 451, 1914.

*** L. J. Gillespie und F. P. Hall, Journ. Amer. Chem. Soc. London **48**, 1207, 1926.

(Freiwerden von 4 bis 5 kcal pro Mol*), von der Wärmetönung, welche sich aus bekannten Daten berechnet, wenn es sich bei der Lösung um Aufspaltung des Wasserstoffmoleküls in die Atome und weiterhin um Ionisation der Atome in Proton und Elektron handelt. Der erste der beiden Vorgänge würde pro Mol 102 kg cal (= 4,42 Volt**) erfordern, der zweite pro Grammatom etwa 300 kg cal (= 13,539 Volt***).

Entweder spielen also bei der Ionisierung des Wasserstoffatoms innerhalb metallischer Lösungsmittel Vorgänge eine Rolle, die in die angeführten thermischen Daten nicht eingehen oder aber unsere Annahme, daß das im Stromgefälle zur Kathode sich Bewegende Protonen seien, ist nicht zutreffend. Im zweiten Falle entstände die Frage, welche andere Vorstellung zur Deutung der positiven Ladung des Wasserstoffs möglich wäre. Ist der Wasserstoff nicht atomistisch, sondern in molekularer Form im Metall gelöst, dann bietet sich die Annahme, daß die Wasserstoffmoleküle innerhalb der hohen Felder des Palladiumgitters eine Art weitgehender Deformation erfahren, wobei aber die Deformationen der verschiedenen Wasserstoffmoleküle nicht, wie es bei der Dissoziation in flüssigen Lösungen der Fall ist, um einen in einer Dissoziationskonstante zum Ausdruck gelangenden Mittelwert schwanken, sondern es wären entsprechend der Homogenität der Gitterstruktur bei der Deformation die Elektronen aller gelösten Wasserstoffmoleküle gleich weit dem Wirkungsbereich des entgegengesetzten Partners, d. h. der Kerne, entzogen, und zwar so weit, daß beim Anlegen eines äußeren Feldes die positive Kernladung für die Wanderungsrichtung bestimmend wird.

An dieser Stelle, wo das Wesentliche die Mitteilung der gefundenen Tatsachen war, sollte nur darauf hingewiesen werden, daß vielleicht eine Möglichkeit existiert, das beschriebene Verhalten des Wasserstoffs im Palladium auf Grund der Vorstellung von der Deformation der Moleküle nachträglich zu deuten. Ob aber diese erheblicher Willkür Raum lassenden Vorstellungen sich für den vorliegenden Fall von heuristischem Wert erwiesen hätten, d. h. ob man auf ihrer Grundlage zu einer Vorhersage der Ladung des Wasserstoffs im Palladium gelangt wäre, darf bezweifelt werden. Und so wird auch die Fortsetzung dieser Untersuchung wie sie in einem kurzen Vortrage vor der Bunsengesellschaft**** bereits skizziert ist, sich der heuristisch bewährten Anschauung weiterhin bedienen.

* Vgl. die Zusammenstellung der Daten in Gmelins Handb. d. anorgan. Chem. 1927, unter Wasserstoff, S. 232.

** R. T. Birge, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 12, 1928.

*** P. S. Olmstead und K. F. Compton, Phys. Rev. **22**, 559, 1923.

**** ZS. f. Elektrochem. **35**, 676, 1929.

Zusammenfassung.

1. Die Diffusion des Wasserstoffs in einem Palladiumdraht läßt sich über Strecken von mehreren Zentimetern mit Hilfe von Potentialmessungen verfolgen. Die Diffusionsgeschwindigkeit und ihre Abhängigkeit von der Temperatur werden bestimmt.

2. Als Kriterium für das Verbleiben des Wasserstoffs im Draht während der Beobachtungszeit kann die Messung des Widerstandes dienen; denn der Widerstand eines nur streckenweise mit Wasserstoff beladenen Palladiumdrahtes erweist sich als unabhängig von der Verteilung des Wasserstoffs im Draht.

3. Der Widerstand des Palladiums wächst, wie bereits bekannt, mit zunehmendem Wasserstoffgehalt zu einem Maximum. Darüber hinaus aufgenommener Wasserstoff bewirkt wieder ein Abnehmen des Widerstandes. Der oberhalb des Maximums aufgenommene Wasserstoff entweicht bei Unterbrechung der beladenden Elektrolyse.

4. Bei Stromdurchgang übernimmt der Wasserstoff im Palladium einen Teil des Elektrizitätstransportes. Der Wasserstoff bewegt sich dabei zu dem jedesmal kathodisch polarisierten Drahtende. Die Geschwindigkeit dieser Bewegung und ihr Temperaturkoeffizient werden gemessen.

5. Eine Grenze des Potentialgefälles, unterhalb deren die elektrische Wanderung des Wasserstoffs ausblieb, war nicht auffindbar. Die Bewegung wurde verfolgt bis herab zu 0,025 Volt/cm.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Gewährung von Mitteln zur Ausführung dieser Arbeit.

Göttingen, Photochem. Abt. d. physikal.-chem. Inst., Februar 1930.

Der Zeemaneffekt des Argonfunkenspektrums (Ar II). II.

Von **C. J. Bakker** und **T. L. de Bruin** in Amsterdam.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. März 1930.)

Das in der Arbeit I gegebene Material über die Zeemaneffekte wurde ergänzt. Die g-Werte von $4s$, $4p$ (^3P, ^1D, ^1S) sind mitgeteilt. Der „g-Summensatz" ist geprüft.

1. Einleitung. In einer früheren Abhandlung in dieser Zeitschrift haben wir über denselben Gegenstand berichtet*. Mit Hilfe der Zeemaneffekte haben wir damals die magnetischen Aufspaltungsfaktoren (g-Werte) bestimmt von denjenigen Termen, die durch die Konfiguration $s^2p^4\,(^3P)\cdot 4s$, $s^2p^4\,(^3P)\cdot 4p$ und $s^2p^4\,(^3P)\cdot 5s$ entstehen. Die Konfiguration s^2p^4 gibt aber neben einem ^3P-Term noch zu den metastabilen Termen ^1D und ^1S Anlaß. Vor kurzem ist es einem von uns (de Bruin) gelungen, mit Hilfe der Zeemaneffekte der Linien, die in unserer ersten Arbeit als unklassifiziert mitgeteilt wurden, die Termsysteme dieser metastabilen Terme zu identifizieren, in voller Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen**. Die vorliegende Arbeit bezieht sich auf die Zeemaneffekte dieser neu klassifizierten Linien.

2. Das Niveauschema. Die Fig. 1 stellt das Niveauschema des Ar II-Spektrums dar. Um die Übersicht zu erleichtern, sind die Feinstrukturen der Terme nicht angegeben.

3. Experimentelles. Für die experimentelle Methode der Zeemaneffektforschung am Argon verweisen wir auf unsere erste Abhandlung (l. c.). Bei unseren neuen Aufnahmen benutzten wir Molybdänelektroden, welches Material uns von der Firma Philips, Eindhoven, zur Verfügung gestellt wurde. Weil die neuen Aufnahmen etwas stärker sind als die ersten, sind besonders die schwachen Linien genauer meßbar. Daneben haben wir ein dickeres Kalkspatrhomboeder als Analysator benutzt, wodurch die Trennung der beiden Polarisationszustände besser gelang.

---

* Dieselben Verfasser, ZS. f. Phys. **51**, 114, 1928; **52**, 299, 1928. An dieser Arbeit beteiligte sich auch Prof. Dr. Zeeman.

** T. L. de Bruin, ebenda im Druck, 1930 und Proc. Amsterdam **33**, 190, 1930.

4. Die Zeemaneffekte. In der Tabelle 1 geben wir die Zeemaneffekte der neu klassifizierten Linien. Daneben sind die Linien aufgeführt, deren Aufspaltungsbilder auf unseren neuen Aufnahmen besser aufgelöst oder vollständiger vorhanden sind.

Die erste Spalte zeigt die Wellenlänge, die wir der Arbeit Rosenthals entnehmen*.

Die zweite Spalte bezieht sich auf die Termkombination nach de Bruin (l. c.).

In der Spalte der Zeemaneffekte bezeichnet L den nach der Landéschen g-Formel berechneten Zeemaneffekt, beob. den beobachteten Zeeman-

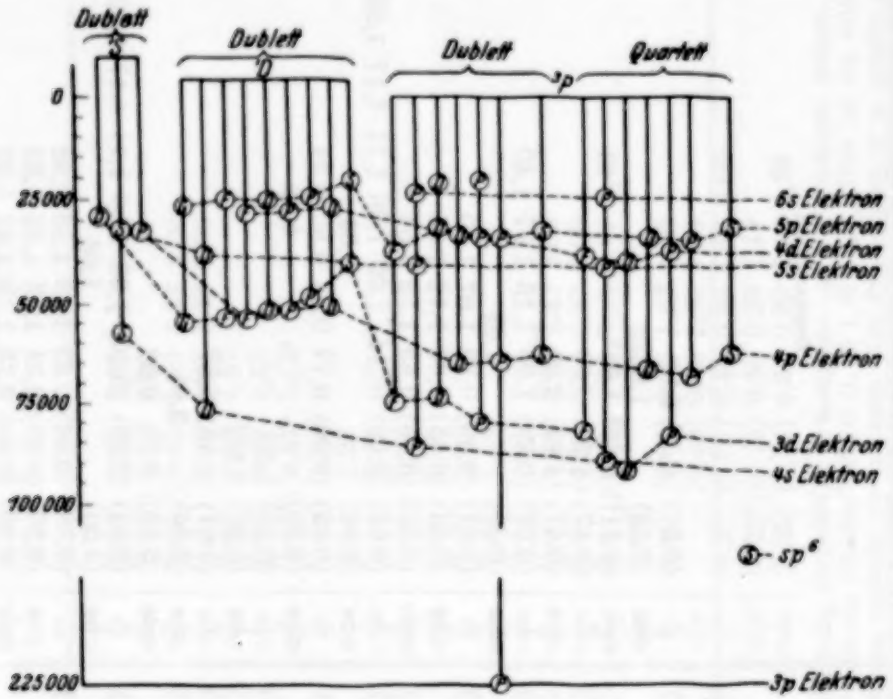


Fig. 1. Die Energieniveaus im ionisierten Argonatom (Ar II).

effekt, ber. den mit den anomalen, in der letzten Spalte unter beob. verzeichneten g-Werten berechneten Zeemaneffekt.

Die Tabellen 2 und 3 stellen die Termwerte der Terme des 4 s- und 4 p-Elektrons dar, nebst den nach der Landéschen g-Formel berechneten und den beobachteten g-Werten. Es zeigt sich, daß die Terme des 4 s-Elektrons alle normale g-Werte haben, im Gegensatz zu den Termen des 4 p-Elektrons. Es ist wichtig, zu bemerken, daß auch unter den Termen, die

* A. H. Rosenthal, Ann. d. Phys. **4**, 49, 1930.

Tabelle 1.

λ	Termkombination $x - y$		Zeemaneffekt	g_x Landé	g_x beob.	g_y Landé	g_y beob.	
4965,12	$4s\,^2P_1\,(^3P) - 4p\,^2D_2\,(^3P)$	L	**(0,07)** 0,73 **0,87**	0,67	0,67	0,80	0,90	*
		obs	**(0,12)** **1,02**					
		calc	**(0,11⁵)** 0,78⁵ **1,01⁵**					
4847,90	$4s\,^4P_2\,(^3P) - 4p\,^4P_1\,(^3P)$	L	**(0,47)** **1,27** 2,20	1,73	1,73	2,67	2,67	**
		obs	**(0,47)** **1,27** 2,20					
4732,08	$3d\,^2D_3\,(^3P) - 4p\,^2P_2\,(^1D)$	L	**(0,07)** (0,20) **1,00** 1,13 1,27 1,40	1,20	1,20	1,33	1,33	***
		obs	**(0,00)** **1,03**					
4726,91	$4s\,^2P_2\,(^3P) - 4p\,^2D_2\,(^3P)$	L	(0,27) **(0,80)** 0,53 **1,07** 1,60	1,33	1,33	0,80	0,90	****
		obs	(0,24) **(0,65)** 0,69 **1,12** 1,54					
		calc	(0,22) **(0,65)** 0,69 **1,12** 1,54					
4609,60	$4s\,^2D_3\,(^1D) - 4p\,^2F_4\,(^1D)$	L	**(0,03)** (0,09) (0,14) **1,00** 1,06 1,11 1,17 1,23 1,28	1,20	1,20	1,14	1,14	†
		obs	**(0,00)** **1,06**					
4589,93	$4s\,^2D_2\,(^1D) - 4p\,^2F_3\,(^1D)$	L	**(0,03)** (0,09) 0,77 0,83 0,89 **0,94**	0,80	0,80	0,86	0,86	††
		obs	**(0,00)** **0,90**					
4481,83	$3d\,^2D_3\,(^3P) - 4p\,^2D_3\,(^1D)$	L	(0,00) 1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	†††
		obs	(0,00) 1,19⁵					
4474,77	$3d\,^2D_2\,(^3P) - 4p\,^2P_1\,(^1D)$	L	**(0,07)** 0,73 **0,87**	0,80	0,80	0,67	0,60	††††
		obs	**(0,00)** **0,84**					
		calc	**(0,10)** 0,70 **0,90**					
4433,83	$3d\,^2D_3\,(^1D) - 5p\,^2F_4\,(^1D)$	L	**(0,03)** (0,09) (0,14) **1,00** 1,06 1,11 1,17 1,23 1,28	1,20	1,20	1,14	1,14	§
		obs	**(0,00)** **1,06**					
4426,01	$4s\,^4P_2\,(^3P) - 4p\,^4D_3\,(^3P)$	L	**(0,18)** (0,54) **0,83** 1,19 1,55 1,92	1,73	1,73	1,37	1,33	§§
		obs	**(0,20)** (0,60) **0,74** 1,13 1,52 1,93					
		calc	**(0,20)** (0,60) **0,73** 1,13 1,53 1,93					

* Schwaches, scharfes Quartett. — ** Scharfes Sextett. — *** Schwaches „Pseudotriplett". Alle Komponenten verbreitert, in den σ-Komponenten Intensitätsabfall nach außen. — **** Vollständig aufgelöst in 10 Komponenten. — † Starkes Triplett. Vgl. Photogramm 4 in unserer ersten Abhandlung. — †† Starkes Triplett. — ††† Scharfes Triplett. — †††† Starkes Triplett. — § „Pseudotriplett", unscharf. — §§ Vollständig aufgelöst in 12 Komponenten.

λ	Termkombination $x-y$	Zeemaneffekt		g_x		g_y		
				Landé	beob.	Landé	beob.	
4420,90	$3d\,{}^4D_1\,({}^3P) - 4p\,{}^4P_2\,({}^3P)$	L	**(0,87)** 0,87 **2,60**	0,00	0,00	1,73	1,73	*
		obs	**(0,87⁵)** 0,87⁵ **2,61**					
4400,09	$3d\,{}^4D_2\,({}^3P) - 4p\,{}^4P_2\,({}^3P)$	L	(0,27) **(0,80)** 0,93 **1,47** 2,00	1,20	1,20	1,73	1,73	**
		obs	(0,27) **(0,80)** 0,93 **1,48** 2,00					
4385,08	$4s\,{}^2S_1\,({}^1S) - 5p\,{}^2P_2\,({}^3P)$	L	**(0,33)** **1,00** 1,67	2,00	2,00	1,33	1,25	***
		obs	**(0,38)** **0,87** 1,63					
		calc	**(0,37⁵)** **0,87⁵** 1,62⁵					
4379,74	$4p\,{}^2S_1\,({}^3P) - 5s\,{}^2P_1\,({}^3P)$	L	(0,67) 1,33	2,00	1,68	0,67	0,81	****
		obs	(0,41) 1,22					
		calc	(0,43) 1,24					
4370,76	$3d\;\;D_2\,({}^3P) - 4p'{}^2D_2'({}^1D)$	L	(0,00) 0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	†
		obs	(0,00) 0,80					
4367,87	$4s\,{}^2S_1\,({}^1S) - 5p\,{}^2P_1\,({}^3P)$	L	(0,67) 1,33	2,00	2,00	0,67	0,94	††
		obs	(0,53) 1,46⁵					
		calc	(0,53) 1,47					
4331,25	$4s\,{}^4P_2\,({}^3P) - 4p\,{}^4D_2\,({}^3P)$	L	(0,27) **(0,80)** 0,93 **1,47** 2,00	1,73	1,73	1,20	1,20	†††
		obs	(0,28) **(0,80)** 0,93 **1,47** 2,00					
4277,55	$4s\,{}^2D_2\,({}^1D) - 4p\,{}^2P_2\,({}^1D)$	L	**(0,07)** (0,20) **1,00** 1,13 1,27 1,40	1,20	1,20	1,33	1,33	††††
		obs	**(0,00)** **1,09**					
4237,23	$4s\,{}^2D_2\,({}^1D) - 4p\,{}^2P_2\,({}^1D)$	L	(0,27) **(0,80)** 0,53 **1,07** 1,60	0,80	0,80	1,33	1,33	§
		obs	**(0,80)** 0,53 **1,07** 1,60					
4228,18	$4s\,{}^4P_2\,({}^3P) - 4p\,{}^2D_3\,({}^3P)$	L	**(0,27)** (0,80) **0,40** 0,93 1,47 2,00	1,73	1,73	1,20	1,24	§§
		obs	**(0,25⁵)** (0,75) **0,50** 0,99 1,49					
		calc	**(0,25)** (0,74) **0,50** 0,99 1,49 1,98					

* Schwaches, scharfes Quartett. — ** Vollständig aufgelöst in 10 Komponenten. — *** Scharfes Sextett. — **** Schwaches Quartett. Koinzidenz mit der Linie 4379,74 $4s\,{}^4P_1\,({}^3P) - 4p\,{}^4D_1\,({}^3P)$, die ein scharfes Dublett (1, 33) 1, 33 zeigt. Dies ist ein schönes Beispiel, wie vollständige Koinzidenz der feldlosen Linien durch Zeemaneffekt-Forschung entdeckt werden kann. Vgl. Photogramm 10 in unserer ersten Abhandlung. — † Scharfes Triplett. — †† Scharfes Quartett auf unseren neuen Platten und deshalb genau zu messen. — ††† Vollständig aufgelöst in 10 Komponenten. — †††† Starkes „Pseudotriplett", unscharf. — § Schwaches Oktett. Die schwächste Komponente ist nicht auf unseren Platten. — §§ Aufgelöst in 10 Komponenten.

λ	Termkombination $x-y$		Zeemaneffekt						g_x		g_y		
									Landé	beob.	Landé	beob.	
4131,73	$4s\,^2D_2\,(^1D) - 4p\,^2P_1\,(^1D)$	L	(**0,07**)	0,73	**0,87**				0,80	0,80	0,67	0,60	*
		obs	(**0,00**)		**0,84**								
		calc	(**0,10**)	0,70	**0,90**								
4129,70	$4p\,^2P_1\,(^3P) - 5s\,^2P_1\,(^3P)$	L	(0,00)	0,67					0,67	0,99	0,67	0,81	**
		obs	(0,00)	0,90									
		calc	(0,09)	0,92									
4079,60	$4s\,^2D_3\,(^1D) - 4p\,^2D_2\,(^1D)$	L	(**0,20**)	(0,60)	0,60	1,00	1,40	**1,80**	1,20	1,20	0,80	0,80	***
		obs	(**0,20**)	(0,60)		—	1,40	**1,80**					
4076,64	$4p\,^4D_1\,(^3P) - 5s\,^4P_1\,(^3P)$	L	(1,33)	1,33					0,00	0,00	2,67	2,53	****
		obs	(1,27)	1,27									
		calc	(1,26[5])	1,26[5]									
4072,01	$4p\,^2D_3\,(^1D) - 5s\,^2D_3\,(^1D)$	L	(0,00)	1,20					1,20	1,20	1,20	1,20	†
		obs	(0,00)	1,20									
4052,94	$4s\,^2S_1\,(^1S) - 4p\,^2P_2\,(^1S)$	L	(**0,33**)	(**1,00**)	1,67				2,00	2,00	1,33	1,33	††
		obs	(**0,33**)	**1,00**	1,67								
4042,91	$4s\,^2D_2\,(^1D) - 4p\,^2D_2\,(^1D)$	L	(0,00)	0,80					0,80	0,80	0,80	0,80	†††
		obs	(0,00)	0,80									
3994,81	$4s\,^2S_1\,(^1S) - 4p\,^2P_1\,(^1S)$	L	(0,67)	1,33					2,00	2,00	0,67	0,76	††††
		obs	(0,61[5])	1,37									
		clac	(0,62)	1,38									
3803,19	$4p\,^2D_3\,(^1D) - 4d\,^2D_3\,(^1D)$	L	(0,00)	1,20					1,20	1,20	1,20	1,20	§
		obs	(0,00)	1,19									
3766,13	$3d\,^2P_2\,(^3P) - 4p\,^2P_2\,(^1D)$	L	(0,00)	1,33					1,33	1,33	1,33	1,33	§§
		obs	(0,00)	1,32[5]									

* Starkes Triplett, unscharf. — ** Starkes Triplett, unscharfe Mittelkomponente. — *** Sehr schwach. 8 Komponenten sind meßbar. — **** Scharfes Dublett. Dieser Zeemaneffekt ist jetzt gut vom Z. E. der Linie 4076,96 $4p\,^2D_2\,(^3P) - 5s\,^2P_1\,(^3P)$ getrennt (vgl. unsere erste Abhandlung). — † Starkes, sehr scharfes Quartett. — †† Scharfes Sextett. Vgl. Photogramm 13 in unserer ersten Abhandlung. — ††† Scharfes Triplett. — †††† Scharfes Quartett. — § Scharfes Triplett. — §§ Scharfes Triplett. Zum Teil vermischt mit 3765,27 $4p\,^4P_2\,(^3P) - 5s\,^4P_2\,(^3P)$.

λ	Termkombination $x - y$		Zeemaneffekt	g_x Landé	g_x beob.	g_y Landé	g_y beob.	
3718,21	$4p\,^2D_2\,(^1D) - 4d\,^2F_3\,(^1D)$	L	**(0,03)** (0,09) 0,77 0,83 0,89 **0,94**	0,80	0,80	0,86	0,86	*
		obs	**(0,00)** **0,91**					
3639,85	$4p\,^2P_2\,(^1D) - 4d\,^2D_3\,(^1D)$	L	**(0,07)** (0,20) **1,00** 1,13 1,27 1,40	1,33	1,33	1,20	1,20	**
		obs	**(0,00)** **1,05**					
3605,89	$3d\,^2P_2\,(^3P) - 4p\,^2D_3\,(^1D)$	L	**(0,07)** (0,20) **1,00** 1,13 1,27 1,40	1,33	1,33	1,20	1,20	***
		obs	**(0,00)** **1,06**					
3561,04	$4p\,^2F_4\,(^1D) - 4d\,^2G_5\,(^1D)$	L	**(0,02)** (0,05) (0,08) (0,11) **1,00** 1,03 1,06 1,10 1,13 1,16 1,19 1,22	1,14	1,14	1,11	1,11	****
		obs	(0,00) **1,04**					
3545,84	$4p\,^2F_3\,(^1D) - 4d\,^2G_4\,(^1D)$	L	**(0,02)** (0,05) (0,08) 0,81 0,84 0,87 0,90 0,94 **0,97**	0,86	0,86	0,89	0,89	†
		obs	**(0,00)** **0,94**					
3376,46	$4p\,^2F_4\,(^1D) - 4d\,^2F_4\,(^1D)$	L	(0,00) 1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	††
		obs	(0,00) 1,13					
3350,94	$4p\,^2F_3\,(^1D) - 4d\,^2F_3\,(^1D)$	L	(0,00) 0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	†††
		obs	(0,00) 0,86					
3033,52	$4s\,^2P_1\,(^3P) - 4p\,^2P_2\,(^1D)$	L	**(0,33)** 1,00 **1,67**	0,67	0,67	1,33	1,33	††††
		obs	**(0,33)** — **1,67**					
2979,05	$4s\,^2P_1\,(^3P) - 4p\,^2P_1\,(^1D)$	L	(0,00) 0,67	0,67	0,67	0,67	0,60	§
		obs	(0,00) $0{,}63^5$					
		calc	$(0{,}03^5)\,0{,}63^5$					
2942,90	$4s\,^2P_2\,(^3P) - 4p\,^2P_2\,(^1D)$	L	(0,00) 1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	§§
		obs	(0,00) 1,33					

* Starkes Triplett, nicht ganz scharf. — ** Unscharfes Triplett. — *** Unscharfes, sehr schwaches Triplett. — **** Starkes Triplett, einigermaßen unscharf. — † Zum Teil vermischt mit 3545,58 $4p\,^1D_2\,(^3P) - 4d\,^2F_3\,(^3P)$. — †† Scharfes Triplett. — ††† Scharfes Triplett. — †††† Sehr schwaches Sextett. — § Ziemlich scharfes Triplett. — §§ Scharfes Triplett.

nach der Grenze ^1D und ^1S konvergieren, g-Werte vorkommen, abweichend von den g-Werten berechnet nach der bekannten Landéschen Formel

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}.$$

Tabelle 2. Terme des 4s-Elektrons.

Grenze	Term	Termwert	Termdifferenz	g-Werte	
				Landé	beob.
^3P	$^4P_3$	90 512,88		1,60	1,60
			844,40		
	$^4P_2$	89 668,48		1,73	1,73
			515,70		
	$^4P_1$	89 152,78		2,67	2,67
	$^2P_2$	86 510,88		1,33	1,33
			1014,74		
	$^2P_1$	85 496,14		0,67	0,67
^1D	$^2D_3$	75 912,01		1,20	1,20
			— 222,35		
	$^2D_2$	76 134,36		0,80	0,80
^1S	$^2S_1$	57 446,84	—	2,00	2,00

Tabelle 3. Terme des 4p-Elektrons.

Grenze	Term	Termwert	Termdifferenz	g-Werte	
				Landé	beob.
^3P	$^4P_3$	69 711,13		1,60	1,60
			307,75		
	$^4P_2$	69 403,38		1,73	1,73
			357,30		
	$^4P_1$	69 046,08		2,67	2,67
	$^4D_4$	67 520,58		1,43	1,43
			439,36		
	$^4D_3$	67 081,22		1,37	1,33
			494,57		
	$^4D_2$	66 586,65		1,20	1,20
			260,32		
	$^4D_1$	66 326,33		0,00	0,00
	$^2D_3$	66 024,28		1,20	1,24
			663,09		
	$^2D_2$	65 361,19		0,80	0,90
	$^2P_2$	64 515,02		1,33	1,23
			— 532,96		
	$^2P_1$	65 047,98		0,67	0,99
	$^4S_2$	63 705,60	—	2,00	2,00
	$^2S_1$	63 665,08	—	2,00	1,68
^1D	$^2F_4$	54 224,21		1,14	1,14
			— 129,41		
	$^2F_3$	54 353,62		0,86	0,86
	$^2P_2$	52 540,70		1,33	1,33
			602,50		
	$^2P_1$	51 938,20		0,67	0,60
	$^2D_3$	51 361,07		1,20	1,20
			— 45,65		
	$^2D_2$	51 406,72		0,80	0,80
^1S	$^2P_2$	32 780,34		1,33	1,33
			358,93		
	$^2P_1$	32 421,41		0,67	0,76

Der g-Wert des Terms $^2P_1$ von der Konfiguration $s^2p^4\,(^1S)\cdot 4p$ ist bestimmt mit Hilfe des Zeemaneffekts der Linie 3994,81, $4s^2S_1\,(^1S) - 4p^2P_1\,(^1S)$, der ein scharfes Quartett zeigt (vgl. Tabelle 1).

Der g-Wert des Terms $^2P_1$ von der Konfiguration $s^2p^4\,(^1D)\cdot 4p$ ist bestimmt mit Hilfe der Linie 2979,05, $4s^2P_1\,(^3P) - 4p^2P_1\,(^1D)$, deren Zeemaneffekt, ein scharfes Triplett, auf zwei unserer Platten in dritter Ordnung des benutzten Gitters gemessen ist. Die beiden Messungen gaben (0,00) 0,63 und (0,00) 0,64. Also Mittelwert (0,00) 0,63[5]. Nach der g-Formel erwartet man (0,00) 0,67. Weil der g-Wert des Terms $4s^2P_1\,(^3P)$ normal ist, wie andere Kombinationen zeigen (vgl. unsere erste Abhandlung), muß der g-Wert des Terms $4p^2P_1\,(^1D)$ zu 0,60 bestimmt werden. Andere Kombinationen mit diesem Term sind die Linien 4474,77 und 4131,73, deren Aufspaltungsbilder aber diffuse, nicht aufgelöste Triplette zeigen und die deshalb schwer zur Bestimmung der g-Werte zu benutzen sind.

5. Der „g-Summen-Satz". Nimmt man von den Termen, die durch die Kopplung eines Elektrons entstehen, die Terme mit gleichem j zusammen, so muß nach den theoretischen Erwartungen von Pauli, Landé und Heisenberg die Summe der Landéschen g-Werte solch einer Gruppe gleich der Summe der beobachteten g-Werte sein. In unserer

Tabelle 4. Terme des $4s$-Elektrons.

Grenze	Term	g-Werte Landé	g-Werte beob.	Grenze	Term	g-Werte Landé	g-Werte beob.	Grenze	Term	g-Werte Landé	g-Werte beob.
^3P	$^4P_3$	1,60	1,60	^3P	$^4P_2$	1,73	1,73	^3P	$^4P_1$	2,67	2,67
^1D	$^2D_3$	1,20	1,20		$^2P_2$	1,33	1,33		$^2P_1$	0,67	0,67
				^1D	$^2D_2$	0,80	0,80	^1S	$^2S_1$	2,00	2,00

Tabelle 5. Terme des $4p$-Elektrons.

Grenze	Term	g-Werte Landé	g-Werte beob.	Grenze	Term	g-Werte Landé	g-Werte beob.	Grenze	Term	g-Werte Landé	g-Werte beob.	Grenze	Term	g-Werte Landé	g-Werte beob.
^3P	$^4D_4$	1,43	1,43	^3P	$^4D_3$	1,37	1,33		$^4D_2$	1,20	1,20		$^4D_1$	0,00	0,00
^1D	$^2F_4$	1,14	1,14		$^4P_3$	1,60	1,60	^3P	$^4P_2$	1,73	1,73	^3P	$^4P_1$	2,67	2,67
g-Summe		2,57	2,57		$^2D_3$	1,20	1,24		$^4S_2$	2,00	2,00		$^2P_1$	0,67	0,99
				^1D	$^2F_3$	0,86	0,86		$^2D_2$	0,80	0,90		$^2S_1$	2,00	1,68
					$^2D_3$	1,20	1,20		$^2P_2$	1,33	1,23	^1D	$^2P_1$	0,67	0,60
				g-Summe		6,23	6,23	^1D	$^2D_2$	0,80	0,80	^1S	$^2P_1$	0,67	0,76
									$^2P_2$	1,33	1,33	g-Summe		6,68	6,66
								^1S	$^2P_2$	1,33	1,33				
								g-Summe		10,52	10,52				

ersten Abhandlung zeigten wir, daß dieser Satz für die Terme des 4 *s*-, 4 *p*- und 5 *s*-Elektrons mit der Grenze ^3P bestätigt ist.

In den Tabellen 4 und 5 sind nun die Terme mit der Grenze ^1D und ^1S eingefügt. Es zeigt sich, daß der *g*-Summen-Satz erfüllt ist. Dort, wo die zugefügten Terme mit der Grenze ^1D und ^1S normale *g*-Werte zeigen, ist das selbstverständlich, aber auch im Falle der Terme mit $j = 1$, wo anomale *g*-Werte auftreten, des 4 *p*-Elektrons, kommt innerhalb der Beobachtungsfehler die richtige Summe heraus.

6. Erklärung einiger asymmetrischer Aufspaltungen. In unserer ersten Abhandlung haben wir über einige nicht symmetrische Aufspaltungen von Linien des Argonfunkenspektrums berichtet (vgl. das Photogramm 7). Es handelt sich um die folgenden Linien, alle aufgespalten in nicht aufgelöste Triplette:

λ	Zeemaneffekt		$\rightarrow \lambda$
4448,88	beob.	1,05 (0,00)	1,32
4439,50		0,85 (0,00)	0,81
4337,10		$0{,}84^5$ (0,00)	0,91
4227,02		1,13 (0,00)	0,95
3946,10		1,17 (0,00)	1,09
3925,74		0,86 (0,00)	0,86

Diese Linien sind von de Bruin (l. c.) in das folgende Multiplett eingeordnet.

Term		$s^2p^4(^1S)\cdot 3d$		
		$^2D_3$ 28 889,89	2,07	$^2D_2$ 28 887,82
$s^2p^4(^1D)\cdot 4p$	$^2F_4$ 54 224,21	7. 3 946,10 25 334,34	—	—
	$^2F_3$ 54 353,62	25 463,73	—	3. 3 925,71 25 465,91
	$^2P_2$ 52 540,70	4. 4 227,02 23 650,69	2,07	2. 4 226,65 23 652,76
	$^2P_1$ 51 938,20	—	—	6. 4 337,10 23 050,42
	$^2D_3$ 51 361,07	6. 4 448,88 22 471,28	2,07	1. 4 448,47 22 473,35
	$^2D_2$ 51 406,72	1. 4 440,09 22 515,77	2,93	3. 4 439,50 22 510,70

Die Asymmetrien der Zeemaneffekte der Linien dieses Multipletts werden verursacht durch den kleinen Abstand der feldlosen $^2D_3$ und $^2D_2$ von der Konfiguration $s^2p^4\,(^1S)\cdot 3\,d$. Im magnetischen Felde von 41000 Gauß beeinflussen die magnetischen Niveaus dieser Dubletterme einander (sogenannter partieller Paschen-Back-Effekt).

Die asymmetrische Lage der magnetischen Niveaus dieser Terme kann wenigstens qualitativ berechnet werden mit Hilfe der von Sommerfeld aufgestellten Formel*, welche auf der Voigtschen Kopplungstheorie fußt. Der ^2D-Term hier ist, wie man sagt, „verkehrt" (größtes j am tiefsten). In diesem Falle lassen sich die Formeln wie folgt schreiben:

Für $^2D_3$

$$\Delta\nu_m = m - \tfrac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{2m\omega}{k-\frac{1}{2}} + \omega^2} + \frac{\omega}{2} \quad \left(m = \tfrac{5}{2}, \tfrac{3}{2}, \tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}, -\tfrac{3}{2}, -\tfrac{5}{2}\right),$$

für $^2D_2$

$$\Delta\nu_m = m + \tfrac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{2m\omega}{k-\frac{1}{2}} + \omega^2} - \frac{\omega}{2} \quad \left(m = \tfrac{3}{2}, \tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}, -\tfrac{3}{2}\right).$$

Für einen ^2D-Term ist $k = 3$. Ferner bezeichnet

$\Delta\nu_m$ den Abstand des magnetischen Niveaus mit der magnetischen Quantenzahl m von dem ursprünglich feldlosen Niveau in Teilen der normalen Aufspaltung.

ω = Abstand der beiden ursprünglichen feldlosen Niveaus, ebenfalls in Teilen der normalen Aufspaltung.

In unserem Falle ist die normale Aufspaltung 1,92. Also ist $\omega = \dfrac{2{,}07}{1{,}92} = 1{,}08$. Die Formeln geben somit:

$m =$	$^5/_2$	$^3/_2$	$^1/_2$	$-\,^1/_2$	$-\,^3/_2$	$-\,^5/_2$
Für $^2D_3$ $\Delta\nu_m =$	3,00	1,57	0,38	— 0,77	— 1,89	— 3,00
Für $^2D_2$ $\Delta\nu_m =$		1,43	0,62	— 0,23	— 1,11	

Die Fig. 2 veranschaulicht, wie die anomalen Energieniveaus der schwachen Felder den normalen Niveaus des starken Feldes zugeordnet sind und in diese übergehen.** Die beiden äußeren Spalten entsprechen schwachen Feldern, die mittlere einem starken Felde. Die zweite und vierte Spalte

* W. Voigt, Ann. d. Phys. **41**, 403, 1913; **42**, 210, 1913; A. Sommerfeld, Gött. Nachr. März 1914; ZS. f. Phys. **8**, 257, 1922. Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 667 u. f.

** W. Pauli, ZS. f. Phys. **20**, 371, 1923.

zeigen die Lage der Niveaus im mittelstarken Felde. Es sind die oben berechneten Werte beigefügt. Die eingezeichneten Pfeile deuten an, in welchem Sinne sich die anomalen Niveaus verschieben müssen, um schließlich normal zu werden.

Außer der Lage der Komponenten beim partiellen Paschen-Back-Effekt ist auch der Verlauf der Intensitäten bei wachsendem Felde wichtig*.

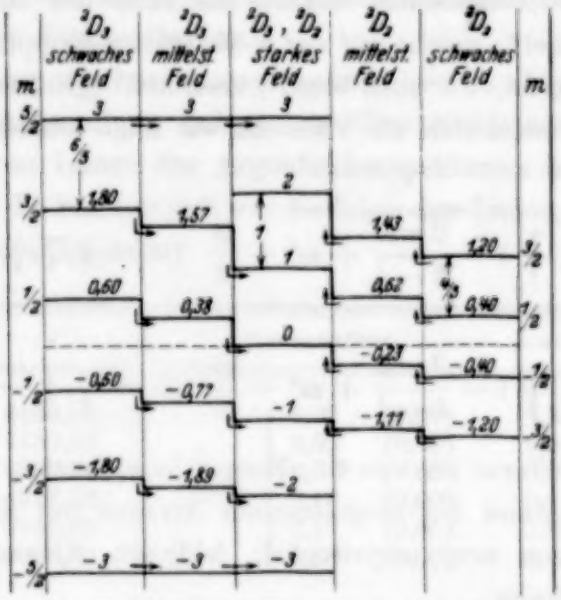


Fig. 2. „Verkehrte" ^2D-Terme in wachsendem Felde.

Die Berechnung des Aufspaltungstyps aus der oben berechneten Lage der magnetischen Niveaus des feldlosen schmalen ^2D-Terms gibt, wie leicht zu kontrollieren ist, wenigstens qualitativ gute Übereinstimmung mit den beobachteten Typen.

Zum Schluß möchten wir dem Direktor des Instituts, Herrn Professor P. Zeeman, für seinen wertvollen Rat herzlichst danken.

Amsterdam, Physikal. Institut „Physica" d. Universität, März 1930.

* A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **8**, 257, 1922; W. Heisenberg und P. Jordan, ebenda **37**, 263, 1926; Lucy Mensing, ebenda **39**, 24, 1926.

Verhinderung des Kristallwachstums durch schwache Deformation.

Von **A. E. van Arkel** und **J. J. A. Ploos van Amstel** in Eindhoven.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1930.)

Es werden einige weitere Versuche beschrieben, die lehren, daß durch schwache Deformation das Kristallwachstum bei der Rekristallisation verhindert wird.

In früheren Untersuchungen über Rekristallisation von Aluminium und Zinn* haben wir gezeigt, daß ein Kristall, solange er nicht deformiert ist, bei hoher Temperatur auf Kosten deformierter Kristalle der Umgebung weiterwachsen kann, diese Eigenschaft aber durch eine sehr geringe Deformation verliert, auch wenn diese Deformation noch nicht genügt, um in dem Kristall bei erhöhter Temperatur eine Rekristallisation hervorzurufen. Das Aufhören des Kristallwachstums nach Deformation spielt eine wichtige Rolle bei verschiedenen Rekristallisationserscheinungen und vielleicht auch bei der Kristallisation aus der Schmelze, da es nicht ausgeschlossen erscheint, daß Spannungen beim Abkühlen eines Gußstückes oder starke Erschütterungen den Kristallisationsvorgang beeinflussen können.

Im folgenden teilen wir einige Versuchsergebnisse mit, die zwar nichts prinzipiell Neues geben, aber noch etwas deutlicher als die früher beschriebenen Versuche die Störung des Kristallwachstums durch Deformation zeigen.

Durch Auswalzen mit geeigneter Zwischenerhitzung von technisch reinem Aluminium auf 650 μ stellten wir eine Platte her von ungefähr $4 \times 10\,\text{cm}^2$. Dann wurden Einschnitte gemacht, und die Platte jetzt eine Viertelstunde auf 600° erhitzt. Wir bekamen so ein feinkörniges, gleichmäßiges Ausgangsmaterial.

Die Streifen wurden nun in den Dehnungsapparat eingespannt und um 2% gedehnt. Bei diesem Prozeß ist die Dehnung nicht gleichmäßig. Sie ist sehr stark in der Nähe der Ecken der Einschnitte, und weiter im ganzen Metallstück sehr gering. Nur an den Rändern ist durch die Klemmen des Dehnungsapparates eine weitere Deformation eingetreten; um Störungen, die dadurch eintreten können, vorzubeugen, wurden diese Teile durch elektrolytisches Abbeizen entfernt.

---

* A. E. van Arkel und M. G. van Bruggen, ZS. f. Phys. **42**, 795, 1927; A. E. van Arkel und J. J. A. Ploos van Amstel, ebenda **51**, 534, 1928.

Beim Erhitzen bilden sich nun fast ausschließlich Kristalle in unmittelbarer Umgebung der Einschnitte: von da aus können sie weiterwachsen, bis sie die ganze Platte ausgefüllt haben. Immer findet man ungefähr in der Plattenmitte eine Trennungslinie, wo die Kristalle, die von den beiden Einschnitten kommen, aufeinanderstoßen.

Man kann nun durch Anätzen nach verschiedener Erhitzungsdauer den Prozeß der Rekristallisation verfolgen. In Fig. 1 findet man die verschiedenen Stadien der wachsenden Kristalle.

Bei einem zweiten Versuch wurde, nachdem die Kristalle so weit gewachsen waren, wie in Fig. 2a angegeben, die Platte aufs neue gedehnt, und zwar so weit, daß sich in dem bis jetzt noch nicht rekristallisierten

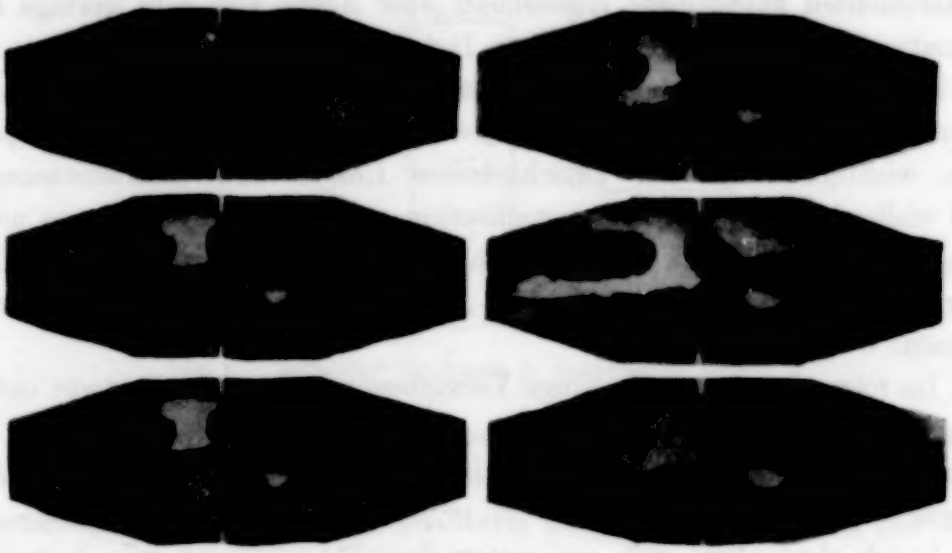


Fig. 1.

Teile einige Keime bilden konnten, aber andererseits so wenig, daß für die gebildeten großen Kristalle die Deformationsgrenze noch nicht erreicht war, so daß in diesen noch keine Rekristallisation eintreten konnte.

Nun wurde die Platte wieder während längerer Zeit auf 600° erhitzt, bis das noch nicht rekristallisierte Gebiet von den neu hinzukommenden Kristallen eingenommen war. Aus der Fig. 2b sehen wir, daß das Wachstum der durch die erste Dehnung hervorgerufenen Kristalle nicht weitergegangen ist. Die Grenzen sind genau dieselben wie in Fig. 2a.

Natürlich kann man die Versuche auch so leiten, daß ein Kristall nur an einer Seite deformiert wird, an der anderen Seite undeformiert bleibt. Der Kristall wird dann an der einen Seite nicht, an der anderen Seite noch wohl weiterwachsen können.

Bei einer Platte, die in dem Stadium von Fig. 3a war, wurden elektrolytisch noch vier weitere Einschnitte gemacht. Selbstverständlich darf man diese Einschnitte nicht auf mechanischem Wege machen, da hierdurch schon immer Störungen im Kristallgitter entstehen. Zu gleicher Zeit wurden auch an den vier Ecken kleine Stücke entfernt, so daß man von der Platte bequem nur den mittleren Teil dehnen konnte, während der obere und der untere Teil unbeansprucht blieben.

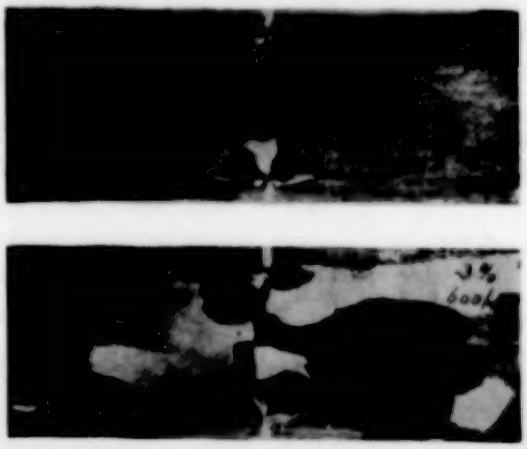


Fig. 2.

Soweit die großen Kristalle im mittleren Teil liegen, werden sie also bei der Erhitzung nicht weiterwachsen können: sie behalten die Grenzen unverändert bei. In den anderen Teilen aber, die nicht deformiert sind, wachsen sie weiter und füllen schließlich den ganzen freien Raum aus.

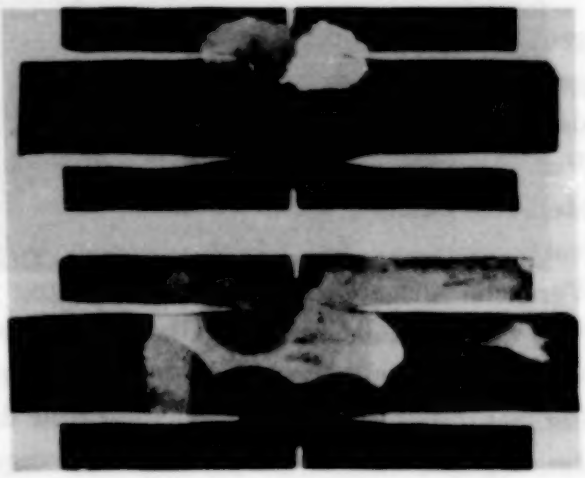


Fig. 3.

Bei stärkerer Dehnung des mittleren Teiles würden auch die gebildeten Kristalle von den neugebildeten wieder angegriffen werden. Dann hat man es also mit dem merkwürdigen Fall zu tun, daß ein Kristall an einer Seite aufgezehrt wird, während er gleichzeitig an der anderen Seite noch weiterwächst. Derartige Fälle können bei nichthomogener Deformation immer eintreten und sind auch oft beobachtet worden*. Die auf den ersten Blick sehr paradoxe Erscheinung wird durch die hier beschriebenen Versuche klar.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Januar 1930.

* Z. B. Tomiya Sutoki, Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ. (1) **1**, 871, 1928.

Rekristallisation von gedehnten Zinneinkristallen.

Von **A. E. van Arkel** und **J. J. A. Ploos van Amstel** in Eindhoven.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1930.)

Rekristallisationsversuche an gedehnten Zinneinkristallen ergaben, daß die Rekristallisationskeime sich hauptsächlich im gedehnten Teile des Kristalls bilden und nicht in den Übergangsstellen.

Bei der Rekristallisation des Aluminiums* und des Zinns** wurde gefunden, daß die Zahl der Rekristallisationskeime, die sich nach einer Deformation bilden, unmittelbar mit der eingetretenen Verfestigung zusammenhängt. Je höher die Verfestigung, um so größer die Keimzahl. Mit dieser Regel stehen nun einige Beobachtungen von Polanyi bei der Rekristallisation in teilweise gedehnten Zinneinkristallen in Widerspruch***.

Es ist in diesem Falle klar, daß die Verfestigung im gedehnten Teile größer ist als im ungedehnten Kristall, da bei weiterer Belastung nicht das gedehnte Band sich weiterdehnt, sondern die noch nicht gedehnten Teile des Kristalls, obwohl diese einen viel größeren Querschnitt haben. Nach Polanyi wachsen nun aber beim Erhitzen neue Kristalle von den Übergangsstellen in den gedehnten Teil hinein. Die Keime würden also nach Polanyi vorzugsweise in den Übergangsstellen entstehen. Wir haben nun weitere Versuche ausgeführt, um die Verteilung der Keime über den gedehnten Teil des Kristalls und die Übergangsstellen zu prüfen.

Die Kristalle waren nach bekannter Methode durch Aufziehen aus der Schmelze hergestellt. Nur ein Teil dieser Kristalle war gut dehnbar. Im Gegensatz zu Polanyis Beobachtungen fanden wir, daß die Mehrzahl der dehnbaren Kristalle sich nicht in einem Punkt einschnürte, sondern daß die Dehnung über die ganze Länge des Kristalls gleichmäßig verläuft. In einigen Fällen nur konnten wir eine Dehnung beobachten, die an einer Stelle mit Einschnürung anfing und sich von da aus weiter fortsetzte. Doch konnten wir mittels eines Kunstgriffes Dehnung mit typischen Übergangsstellen erreichen, indem wir die Kristalle in Pizein einschmolzen, und die Pizeinblöcke in den Dehnungsapparat einklemmten. Es wurden nun die so vorbehandelten Kristalle auf 218° erhitzt (Naphthalindampf)

---

* A. E. van Arkel und M. G. van Bruggen, ZS. f. Phys. **42**, 795, 1927.
** A. E. van Arkel und J. J. A. Ploos van Amstel, ebenda **51**, 534, 1928.
*** Die Naturwissensch. **16**, 292, 1928.

und nach bestimmten Zeiten geätzt und photographiert. Fig. 1 gibt die verschiedenen Zustände des Kristalls wieder.

Nach Erhitzung während ungefähr 1 Minute hatte sich mitten im Band ein kleiner Kristall gebildet, der sich im Laufe von einigen Stunden über das ganze Dehnungsband erstreckt hatte, bis an die Übergangsstellen. Inzwischen hatte sich in diesem Falle auch noch ein kleiner Kristall in einer der Übergangsstellen gebildet, der aber nicht weiterwuchs. In Fig. 2 geben wir noch einige weitere Beispiele, wo wir das Wachsen der Kristalle schematisch andeuten.

Bei stärkerer Dehnung, aber immer noch so, daß keine Nachdehnung eintritt, bilden sich im gedehnten Bande oft mehrere Keime aus, und nur

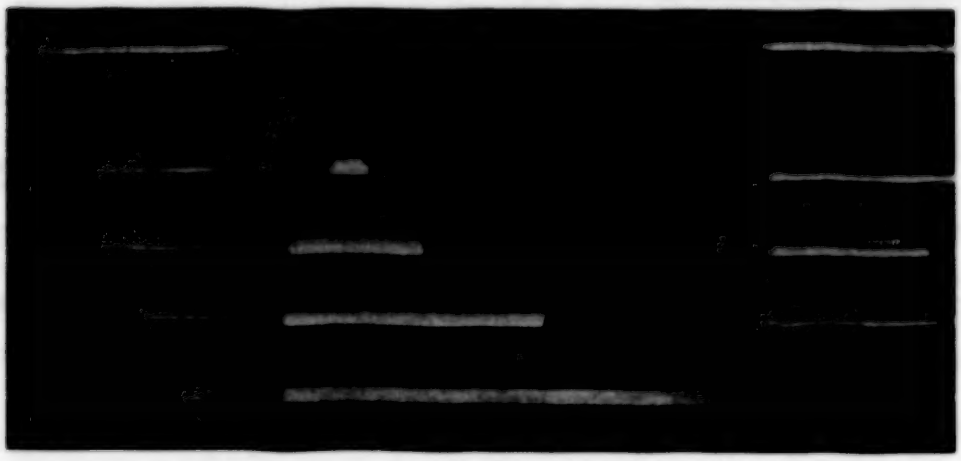


Fig. 1.

in sehr seltenen Fällen entstehen Keime in den Übergangspunkten, solange jedenfalls die Kristalle vor der Dehnung undeformiert waren (Fig. 3).

Bei vorher auch nur schwach deformierten Kristallen können auch in den Übergangsstellen Kristallkeime entstehen. Auch bei den von Anfang an sich gleichmäßig dehnenden Kristallen bilden sich Übergangsstellen aus auf kleinem Abstand von den Enden, wo der Kristall durch Einklemmen im Dehnungsapparat beschädigt war. Durch diese Beschädigung verliert der Kristall sein Dehnungsvermögen; wenn man also einen dehnbaren Kristall an einer Stelle nur sehr wenig durch leisen Druck deformiert, kann er sich an der deformierten Stelle nicht mehr dehnen. Man bekommt auf diese Weise künstliche Übergangsstellen, und diese Stellen sind relativ häufig Ausgangspunkte für neue Kristalle. In diesem Falle können wir aber auch nicht mehr mit Sicherheit behaupten, daß die Verfestigung nicht stärker ist als im Bande. Nur von diesen unnatürlichen Übergangsstellen

wachsen oft Kristalle aus, die bei relativ geringen Dehnungen, wenn also die Wahrscheinlichkeit für spontane Keimbildung im Bande klein ist, sich über das ganze Band erstrecken können. Wir glauben also schließen

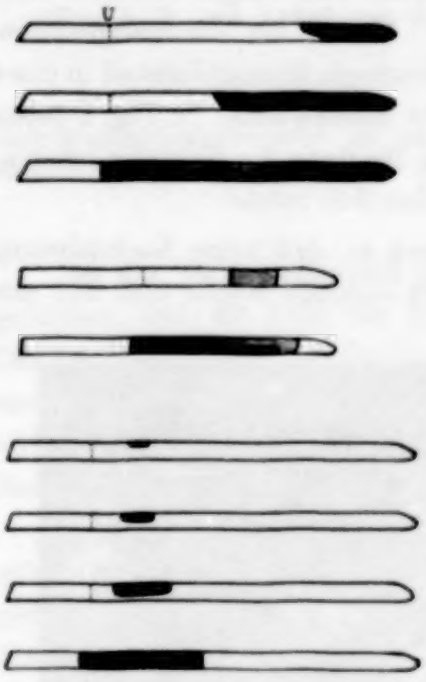


Fig. 2.

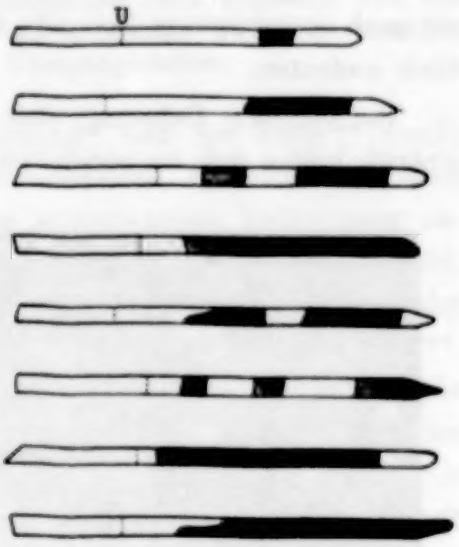


Fig. 3.

zu dürfen, daß die Rekristallisationskeime sich hauptsächlich im Bande bilden, nur in Ausnahmefällen in den weniger verfestigten Übergangsstellen.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, 7. März 1930.

Über die Geschwindigkeit monomolekularer Reaktionen.

Von **J. Frenkel** in Leningrad.

(Eingegangen am 15. März 1930.)

Die monomolekularen Reaktionen werden im Anschluß an Polanyi und Wigner als Verdampfung der betreffenden Moleküle aufgefaßt, wobei aber für jedes Molekül seine eigene effektive Temperatur angenommen wird, die der Schwingungsenergie der Atome proportional ist und die für die verschiedenen Moleküle nach dem Boltzmannschen Gesetz verteilt ist (bei der gegebenen mittleren Temperatur des ganzen Systems). Die Resultate von Polanyi und Wigner ergeben sich dabei als Grenzfall für sehr komplizierte Moleküle und scheinen bei solchen Molekülen wie N_2O_5 einer nicht unwesentlichen Korrektion zu bedürfen.

Die Analogie zwischen dem Verdampfungsvorgang eines flüssigen oder festen Körpers und der chemischen Dissoziation wird besonders ausgeprägt im Falle des monomolekularen Dissoziationsvorganges komplizierter Moleküle, die man als kleine feste Körper auffassen kann. Diese Analogie ist namentlich von Polanyi und Wigner zur Berechnung der Zerfallsgeschwindigkeit solcher Moleküle benutzt worden, unter Zugrundelegung des Ausdruckes $\nu e^{-\frac{U}{kT}}$ für die Verdampfungswahrscheinlichkeit eines mit der Frequenz ν schwingenden Atoms pro Zeiteinheit (U = Verdampfungs- bzw. Dissoziationsenergie)*. Sie haben dabei stillschweigend die Annahme gemacht, daß die „innere Temperatur" T der einzelnen Moleküle, die durch die Schwingungsenergie der sie bildenden Atome bestimmt ist, mit der „äußeren Temperatur", d. h. der Temperatur T_0 des von diesen Molekülen gebildeten Systems, die durch die mittlere Energie der Translations- oder Drehungsbewegung dieser Moleküle definiert werden kann, zusammenfällt. Diese Annahme stellt offenbar eine Vereinfachung der wirklichen Verhältnisse dar, denn die Schwingungsenergie W der verschiedenen Moleküle, welche ihre Verdampfungsgeschwindigkeit (= Dissoziationswahrscheinlichkeit) bestimmt, kann um den der mittleren Temperatur T_0 entsprechenden Mittelwert W_0 erheblich schwanken. Für genügend hohe Temperaturen T_0 (die allein in Betracht kommen) ist die Anzahl dN der Moleküle, deren

* ZS. f. phys. Chem. Haberband 1928, S. 439. Ich möchte bemerken, daß der obige Ausdruck von mir in einer früheren Arbeit (ZS. f. Phys. **26**, 133, 1924) aufgestellt und zum Verdampfungsvorgang angewandt worden ist.

innere (Schwingungs-) Energie zwischen W und $W + dW$ liegt, gegeben durch das klassische Verteilungsgesetz

$$dN = C \cdot e^{-\frac{W}{kT_0}} W^m dW, \tag{1}$$

wo $m = 3n - 5$ oder $3n - 7$ ist und n ($= 2$ im ersten Falle oder $n > 2$ im zweiten) die Anzahl der Atome in einem Molekül bedeutet. Für den Mittelwert W_0 ergibt sich daraus

$$W_0 = \int_0^\infty e^{-\frac{W}{kT_0}} W^{m+1} dW : \int_0^\infty e^{-\frac{W}{kT_0}} W^m dW = (m+1) kT_0.$$

Es liegt deshalb nahe, die innere oder hinsichtlich des Dissoziationsvorganges „effektive" Temperatur eines Moleküls mit der Schwingungsenergie gemäß der Formel

$$T = \gamma \frac{W}{km} \tag{2}$$

mit $\gamma = m/m + 1$ zu definieren.

Für die Gesamtzahl der in der Zeiteinheit zerfallenden Moleküle (d. h. verdampfenden Atome) erhalten wir dabei den Ausdruck

$$A = \int \nu e^{-\frac{U}{kT}} dN \tag{3}$$

oder mit den Abkürzungen

$$\frac{1}{kT_0} = \alpha, \quad \frac{Um}{\gamma} = \beta,$$

$$A = C\nu \int_0^\infty e^{-\alpha W - \frac{\beta}{W}} W^m dW. \tag{4}$$

Dieses Integral läßt sich leicht exakt auswerten, wenn man die ganze Zahl m um $\frac{1}{2}$ vergrößert oder verkleinert*. Wir brauchen aber diesen

* Es gilt nämlich

$$\int_0^\infty e^{-\alpha x^2 - \frac{\beta}{x^2}} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{e^{-2\sqrt{\alpha\beta}}}{\alpha},$$

d. h.

$$\int_0^\infty e^{-\alpha W - \frac{\beta}{W}} \frac{dW}{\sqrt{W}} = \sqrt{\pi} \frac{e^{-2\sqrt{\alpha\beta}}}{\alpha}$$

und folglich

$$\int_0^\infty e^{-\alpha W - \frac{\beta}{W}} W^{m-\frac{1}{2}} dW = (-1)^m \sqrt{\pi} \frac{\partial^m}{\partial \alpha^m} \left(\frac{e^{-2\sqrt{\alpha\beta}}}{\alpha} \right).$$

exakten Wert, der bei großem m ziemlich kompliziert aussieht, nicht und werden uns mit dem üblichen Näherungsverfahren begnügen, das bei der Auswertung solcher Integrale benutzt wird.

Wir bestimmen nämlich das Maximum der Integranden oder des Exponenten

$$f(W) = -\alpha W - \frac{\beta}{W} + m \lg W,$$

(wenn man sie in der Form $e^{f(W)}$ schreibt) gemäß der Gleichung

$$\alpha - \frac{\beta}{W^2} - \frac{m}{W} = 0,$$

woraus folgt

$$W \equiv W_1 = \frac{m}{2\alpha} + \sqrt{\left(\frac{m}{2\alpha}\right)^2 + \frac{\beta}{\alpha}}. \tag{5}$$

Ferner setzen wir

$$f(W) \simeq f(W_1) + \tfrac{1}{2} f''(W_1)(W - W_1)^2$$

und

$$\int_0^\infty e^{f(W)}\, dW = e^{f(W_1)} \sqrt{\frac{2\pi}{-f''(W_1)}}.$$

Es wird dann mit Rücksicht auf die Relationen

$$f(W_1) = -2\alpha W_1 + m + m \lg W_1 = -\sqrt{m^2 + 4\alpha\beta} + m \lg W_1$$

und

$$-f''(W_1) = \frac{2\alpha W_1 - m}{W_1^2} = \frac{1}{W_1^2}\sqrt{m^2 + 4\alpha\beta}$$

$$A = \sqrt{2\pi}\, C v e^{-\sqrt{m^2 + 4\alpha\beta}} \frac{W_1^{m+1}}{\sqrt[4]{m^2 + 4\alpha\beta}}. \tag{6}$$

Wir wollen nun den Grenzfall untersuchen, daß n und folglich m sehr groß ist. In diesem Falle müssen die Schwankungen der effektiven Temperatur T (d. h. die relativen Schwankungen der Energie W) sehr klein werden, so daß man $T = T_0$ und statt (3) einfach

$$A = N e^{-\frac{U}{k T_0}} \tag{6 a}$$

in Übereinstimmung mit Polanyi und Wigner setzen darf.

In der Tat erhalten wir in diesem Falle, d. h. bei der Voraussetzung $m^2 \gg 4\alpha\beta$,

$$\sqrt{m^2 + 4\alpha\beta} \simeq m + \frac{2\alpha\beta}{m} = m + \frac{2U}{\gamma k T_0} \simeq m + \frac{2U}{k T_0}$$

und

$$W_1 \simeq \frac{m}{\alpha}\left(1 + \frac{\alpha\beta}{m^2}\right) = \frac{m}{\alpha}\left(1 + \frac{U}{k T_0 m}\right) = m k T_0 + U.$$

Der Ausdruck (6) reduziert sich dabei auf

$$A = C\nu\sqrt{2\pi m}\,(k T_0)^{m+1} e^{-m - \frac{2U}{k T_0}} m^m \left(1 + \frac{U}{k T_0 m}\right)^m$$

oder wegen

$$\left(1 + \frac{U}{k T_0 m}\right)^m \simeq e^{\frac{U}{k T_0}} \quad \text{und} \quad \sqrt{2\pi m}\left(\frac{m}{e}\right)^m \simeq m!$$

(Stirlingsche Formel)

$$A = C\nu m!\,(k T_0)^{m+1} e^{-\frac{U_0}{k T}}.$$

Setzt man hier den aus (1) folgenden Wert des Koeffizienten

$$C = \frac{N}{m!\,(k T_0)^{m+1}}$$

ein, so erhält man die Formel (6a).

Die Voraussetzung $m^2 \gg 4\alpha\beta$ bedeutet, daß

$$\frac{U}{k T_0} \ll \frac{\gamma m}{4} < \frac{3n - 7}{4}$$

ist.

In Wirklichkeit kann diese Voraussetzung nur für sehr komplizierte Moleküle richtig sein. Bei den gewöhnlichen Temperaturen ist nämlich $U/k T_0$ von der Größenordnung 20 bis 40, während z. B. im Falle von N_2O_5 $(3n-7)/4$ nur $3^1/_2$ beträgt. Man könnte also in diesem Falle $m^2 \ll 4\alpha\beta$ annehmen. Dabei würden wir für A den angenäherten Ausdruck

$$A = \sqrt{2\pi}\,\frac{N\nu}{m!}\, e^{-2\sqrt{\frac{Um}{\gamma k T_0}}} \left(\frac{Um}{\gamma k T_0}\right)^{m + \frac{3}{4}}$$

erhalten.

Es ist aber zu beachten, daß für verhältnismäßig einfache Moleküle die Verdampfungstheorie der Dissoziation nur auf eine rein qualitative Bedeutung Anspruch erheben kann. Erstens muß man dabei den Einfluß der Zusammenstöße direkt berücksichtigen. Den Dissoziationsvorgang muß man ferner in diesem Falle quantenmechanisch als eine Art von

Augereffekt (oder vielleicht von radioaktivem Zerfall) behandeln*. Es sei bemerkt, daß auch der übliche Verdampfungsprozeß strenggenommen als ein Augereffekt aufzufassen ist. Den Ausdruck $\nu e^{-\frac{U}{kT}}(kT = \gamma W/m)$ für die Verdampfungswahrscheinlichkeit kann man folglich als die vereinfachte Form der Wahrscheinlichkeit eines solchen Augereffekts betrachten für den Grenzfall einer sehr großen Anzahl der Atome.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut, März 1930.

* Vgl. Roginski und Rosenkewitsch, Nature, 8. März 1930.

Zur Theorie der anomalen Zerstreuung von α-Teilchen beim Durchgang durch leichtere Elemente.

Von **Christian Møller** in Kopenhagen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 15. März 1930.)

Das einfache Kernmodell von Gamow, Condon und Gurney erlaubt mit Hilfe der Quantenmechanik ein qualitatives Verständnis der anomalen Zerstreuung von α-Teilchen bei Al und Mg zu gewinnen. Die Streuintensität bei diesem Model wird mit Hilfe der Bornschen Stoßmethode in erster Näherung als Funktion des Streuwinkels Θ und der Geschwindigkeit v des α-Teilchens berechnet. Faßt man eine der Größen Θ und v als Parameter, die andere als Variable auf, so erhält man für jeden Wert des Parameters eine Streukurve, die bei passender Wahl der Konstanten des Models die charakteristischen Züge der experimentellen Streukurven wiedergibt. Der so berechnete „Kernradius" hat die zu erwartende Größenordnung. Es ergibt sich ein Verschiebungssatz, der die Verschiebung der Streukurven bei Variation des Parameters regelt, und der eine über das spezielle Model hinausgehende Gültigkeit hat. Der Verschiebungssatz scheint im großen und ganzen die experimentellen Zusammenhänge richtig wiederzugeben. Schließlich wird eine allgemeine Methode angegeben, den genaueren Potentialverlauf im Kern aus den empirischen Streukurven zu berechnen. Es zeigt sich, daß man in dieser Weise nur das Potential in den äußeren Schichten des Kernes bestimmen kann.

§ 1. Es ist schon mehrmals versucht worden*, mit Hilfe der klassischen Mechanik ein Verständnis der Abweichungen von der Rutherfordschen Streuformel, die sich bei zahlreichen Versuchen mit schnell bewegten α-Teilchen im Cavendish-Laboratorium ergeben haben**, zu gewinnen. Es konnten dadurch wesentliche Punkte dieser Abweichungen erklärt werden; wir sind jedoch bei solchen Problemen außerhalb des Anwendungsgebietes der klassischen Mechanik, so daß eine Durchführung dieser Betrachtungen auf quantenmechanischer Grundlage geboten erscheint.

Zur Erklärung der anomalen Streuung wurden in den verschiedenen oben erwähnten Arbeiten zwei verschiedene Annahmen herangezogen:

1. Die Annahme einer Abweichung des Potentials vom Coulombpotential in der unmittelbaren Nähe des streuenden Kernes.

---

* E. S. Bieler, Proc. Cambr. Phil. Soc. **21**, 686, 1923; H. Petterson, Wiener Ber. **133** [2a], 509, 1924; T. Debye und W. Hardmeier, Phys. ZS. **27**, 196, 1926.

** E. S. Bieler, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 434, 1924; J. Chadwick und E. S. Bieler, Phil. Mag. **42**, 923, 1921; E. Rutherford und J. Chadwick, ebenda **50**, 889, 1925; vgl. auch den zusammenfassenden Bericht von L. Meitner, Die Naturwissensch. **14**, 863, 1926.

2. Die Annahme einer Struktur des α-Teilchens, welche von der einer Punktladung abweicht.

Bei Petterson, Debye und Hardmeier wurden die Abweichungen vom Coulombfeld außerdem durch die Polarisierbarkeit des Atomkernes physikalisch gedeutet. Da punktförmige α-Teilchen an einem punktförmigen Kern mit Coulombfeld auch quantenmechanisch exakt nach der Rutherfordschen Formel zerstreut werden*, kann die anomale Streuung nur unter Benutzung ähnlicher Annahmen wie bei den früheren Erklärungsversuchen verstanden werden. Inzwischen haben die erfolgreichen Versuche von Gamow, Condon und Gurney, die Prozesse der Radioaktivität wellenmechanisch zu beschreiben, gezeigt, daß man jedenfalls bei den schweren radioaktiven Elementen mit der Vorstellung des punktförmigen α-Teilchens und einer Potentialschwelle, welche den Kern umgibt, auskommen kann, und zwar erhält man schon mit dem in der Fig. 1 abgebildeten schematischen Potentialverlauf jedenfalls eine qualitative Beschreibung der wichtigsten Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven Zerfalls. In dieser Schematisierung ist das Potential für Kernabstände r größer als „Kernradius" r_0 gleich dem Coulombpotential $\frac{2Ze^2}{r}$ gesetzt, während es für $r < r_0$ endlich und konstant gleich V_0 angenommen wird, so daß bei $r = r_0$ ein Potentialsprung vorliegt. Es liegt sehr nahe, diese Vorstellungen, welche beim Problem der Radioaktivität so fruchtbar gewesen sind, auch beim Problem der anomalen Streuung von α-Teilchen bei leichteren Elementen zu verwerten, und man würde erwarten, daß sie jedenfalls für ein qualitatives Verständnis dieser Erscheinung ausreichen. Für die ganz leichten Elemente, z. B. He, gilt dies sicher nicht, da es wohl kaum einen Sinn hat, das α-Teilchen als Punktladung zu behandeln und gleichzeitig dem Heliumkern eine Potentialkraterstruktur zuzuschreiben. Aber bei Mg und Al, worauf sich die Versuche von Bieler, Rutherford und Chadwick hauptsächlich beziehen, scheinen die erwähnten Annahmen berechtigt zu sein. Da wir außerdem in den folgenden Rechnungen die Mitbewegung der streuenden Kerne vernachlässigen werden, sind die ganz leichten Elemente sowieso ausgeschieden. Bei Mg und Al ist jedoch diese Vernachlässigung für eine erste Näherung erlaubt. Schließlich sehen wir auch von einer eventuellen Zer-

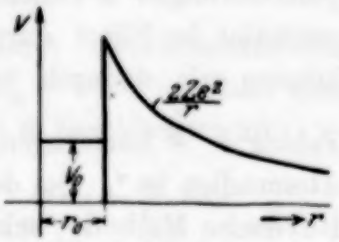


Fig. 1.

* N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 542, 1928; G. Temple, ebenda **121**, 673, 1928; W. Gordon, ZS. f. Phys. **48**, 180, 1928.

trümmerbarkeit der Elemente ab; die Streukurven für Al und Mg sind einander nämlich so ähnlich, daß die Zertrümmerbarkeit wohl keinen wesentlichen Einfluß auf die Verteilung der gestreuten α-Teilchen haben kann.

§ 2. Es handelt sich also zunächst um einen Stoß zwischen einem punktförmigen α-Teilchen und einem atomaren Gebilde, dessen Kernpotential in Fig. 1 dargestellt ist. Den Einfluß der Elektronenschalen können wir dadurch berücksichtigen, daß wir zum Kernpotential den Faktor $e^{-\frac{r}{R}}$ hinzufügen, wo R eine Länge von der Größenordnung der Atomradien ist*. Bei der Lösung der gestellten Aufgabe benutzen wir die Bornsche Methode; schon die erste Näherung dieser Methode ist für ein qualitatives Verständnis der anomalen Streuung ausreichend.

Zur Lösung der Schrödingerschen Differentialgleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \tag{1}$$

setzen wir also an

$$\psi = \psi_0 + \psi_1, \text{ wo } \psi_0 = e^{ik(\mathfrak{n}_0, \mathfrak{r})}$$

die einlaufende ebene Welle repräsentiert; $\mathfrak{n}_0$ ist der Einheitsvektor in der Richtung der Wellennormale, $\mathfrak{r}$ der Radiusvektor des Aufpunktes vom Kernzentrum aus gerechnet und $k = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE} = \frac{2\pi}{h} \cdot mv$. m und v repräsentieren Masse und Geschwindigkeit der einfallenden α-Teilchen und h ist die Plancksche Konstante. Gehen wir mit diesem Ansatz in (1) ein, so erhalten wir folgende Differentialgleichung zur Bestimmung von ψ_1:

$$\Delta\psi_1 + k^2\psi_1 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot V \cdot \psi_0 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot V \cdot \psi_1.$$

Die erste Näherung des Bornschen Verfahrens erhält man nun, indem man in dieser Gleichung das zweite Glied der rechten Seite im Verhältnis zum ersten vernachlässigt. Für ψ_1 erhält man dann

$$\psi_1(\mathfrak{r}) = -\frac{2\pi m}{h^2}\int V(\mathfrak{r}') \cdot \psi_0(\mathfrak{r}') \frac{e^{ik|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}|}}{|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}|} \cdot d\tau',$$

* Diese Methode ist zum ersten Male von G. Wentzel, ZS. f. Phys. **40**, 590, 1927, benutzt und später von M. Born, Göttinger Nachr. 1926, S. 146 für das Wasserstoffatom begründet worden, für andere Elemente siehe A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband, S. 234. Wie wir sehen werden, wird der Einfluß der Elektronenschalen vernachlässigbar klein, wie zu erwarten war.

wo $d\tau'$ ein Volumenelement an der Stelle $\mathfrak{r}'$ bedeutet und das Integral über den ganzen Raum zu nehmen ist. Es sei $\mathfrak{n}$ der Einheitsvektor in Richtung des Aufpunktes $\mathfrak{r}$, dann hat man asymptotisch für große Abstände r des Aufpunktes $|\mathfrak{r}' - \mathfrak{r}| = r - (\mathfrak{r}', \mathfrak{n})$. Also

$$\psi_1 = -\frac{2\pi m}{h^2} \cdot \frac{e^{ikr}}{r} \int V(\mathfrak{r}')\, e^{ik(\mathfrak{r}', \mathfrak{n}_0 - \mathfrak{n})} \cdot d\tau' = f(\Theta) \cdot \frac{e^{ikr}}{r}.$$

Führt man zur Berechnung von $f(\Theta)$ ein polares Koordinatensystem $(r', \vartheta', \varphi')$ ein, dessen Achse parallel zum Vektor $\mathfrak{n}_0 - \mathfrak{n}$ ist, so erhält man, wenn außerdem der Winkel zwischen $\mathfrak{n}_0$ und $\mathfrak{n}$ mit Θ bezeichnet wird:

$$f(\Theta) = -\frac{2\pi m}{h^2} \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^{\pi} d\vartheta' \sin\vartheta' \int_0^{\infty} r'^2 \cdot V(r')\, e^{ikr' 2\sin\frac{\Theta}{2} \cdot \cos\vartheta'} \cdot dr'$$

und nach Ausführung der Integrationen nach φ' und ϑ'

$$f(\Theta) = -\frac{4\pi^2 m}{h^2} \int_0^{\infty} \frac{r'^2 \cdot V(r')}{kr' \sin\frac{\Theta}{2}} \cdot \sin\left(2kr' \sin\frac{\Theta}{2}\right) dr'. \qquad (2)$$

Mit unserer Annahme über das Potential (Fig. 1) erhält man also

$$f(\Theta) = -\frac{4\pi^2 m}{h^2} \cdot 2Ze^2 [A + \bar{A} + B + \bar{B}],$$

wo

$$A = \frac{e^{-\frac{r_0}{R}} \cdot e^{-2ikr_0 \sin\frac{\Theta}{2}}}{\left(2k\sin\frac{\Theta}{2}\right)^2 \left(1 - \frac{1}{2ik\sin\frac{\Theta}{2} \cdot R}\right)}; \quad B = -\frac{U_0 r_0 e^{-\frac{r_0}{R} - 2ikr_0 \sin\frac{\Theta}{2}}}{\left(2k\sin\frac{\Theta}{2}\right)^2 \left(1 + \frac{1}{2ik\sin\frac{\Theta}{2} \cdot R}\right)}$$

$$+ \frac{\left(1 - e^{-\frac{r_0}{R} - 2ikr_0 \sin\frac{\Theta}{2}}\right) \cdot U_0 r_0}{2ikr_0 \sin\frac{\Theta}{2} \cdot \left(2k\sin\frac{\Theta}{2}\right)^2 \left(1 + \frac{1}{2ik\sin\frac{\Theta}{2} \cdot R}\right)^2}.$$

Hier ist $2Ze^2 \cdot U_0 = V_0$, so daß $U_0 r_0 = \frac{V_0}{\left(\frac{2Ze^2}{r_0}\right)}$ das Verhältnis zwischen dem konstanten Potential V_0 im Kern und dem Coulombpotential an der Stelle r_0 darstellt. Nun ist aber der Abstand r_0, wo das Coulombfeld aufhört, höchstens von der Größenordnung 10^{-12}, während $R \sim 10^{-8}$, also $\frac{r_0}{R} \sim 10^{-5}$, wir können also überall den Faktor $e^{-\frac{r_0}{R}}$ gleich 1 setzen.

Ebenso ist $k = \frac{2\pi}{h} \cdot mv$ mindestens gleich $10^{13}\,\mathrm{cm}^{-1}$ (für die langsamen Polonium-α-Teilchen ist k noch gleich $2{,}01 \cdot 10^{13}$), so daß $kR \sim 10^5$. Falls also nicht Θ so klein ist, daß $\sin\frac{\Theta}{2}$ sich der Größenordnung 10^{-5} nähert, können wir überall $\frac{1}{2ikR \cdot \sin\frac{\Theta}{2}}$ gegen Eins vernachlässigen, d. h. aber, daß der Einfluß der Elektronenschalen sich nur für unbeobachtbar kleine Winkel geltend machen kann. Mit den erwähnten Vernachlässigungen erhalten wir einfach

$$f(\Theta) = -\frac{4\pi^2 m}{h^2} \cdot \frac{2Ze^2}{2k^2 \sin^2\frac{\Theta}{2}} \cdot \left[\cos\left(2kr_0 \sin\frac{\Theta}{2}\right) + U_0 r_0 \cdot \left(\frac{\sin\left(2kr_0 \sin\frac{\Theta}{2}\right)}{2kr_0 \sin\frac{\Theta}{2}} - \cos\left(2kr_0 \sin\frac{\Theta}{2}\right) \right) \right]. \quad (3)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß das α-Teilchen in den Raumwinkel $d\omega$ mit dem Ablenkungswinkel Θ gestreut wird, ist also

$$|f(\Theta)|^2 \, d\omega = \left(\frac{2Ze^2}{2mv^2}\right)^2 \cdot \frac{1}{\sin^4\frac{\Theta}{2}} \cdot F \cdot d\omega, \quad (4)$$

wo

$$\left.\begin{aligned} F(\Theta, v) &= \left[\cos\left(2kr_0 \sin\frac{\Theta}{2}\right) + U_0 r_0 \left(\frac{\sin\left(2kr_0 \sin\frac{\Theta}{2}\right)}{2kr_0 \sin\frac{\Theta}{2}} - \cos\left(2kr_0 \sin\frac{\Theta}{2}\right) \right) \right]^2, \\ &= \left[\cos\left(ar_0 v \cdot \sin\frac{\Theta}{2}\right) + U_0 r_0 \left(\frac{\sin\left(ar_0 v \sin\frac{\Theta}{2}\right)}{ar_0 v \sin\frac{\Theta}{2}} - \cos\left(ar_0 v \sin\frac{\Theta}{2}\right) \right) \right]^2, \\ &= \left[\cos x + U_0 r_0 \left(\frac{\sin x}{x} - \cos x \right) \right]^2, \qquad x = 2kr_0 \sin\frac{\Theta}{2}, \qquad a = \frac{4\pi}{h} \cdot m. \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Wenn $r_0 \longrightarrow 0$, hat man $F \longrightarrow 1$ und (4) geht über in die Rutherfordsche Streuformel. Für das Coulombfeld gibt also die erste Näherung des Bornschen Verfahrens, wie schon lange bekannt*, exakt die richtige

* G. Wentzel, l. c.

Streuformel. Dies mag ein Zufall sein, aber wir können wohl erwarten, daß auch für endliche r_0 dies Verfahren jedenfalls qualitativ richtige Resultate zu geben vermag. Der Faktor F gibt die Abweichungen vom Rutherfordschen Gesetz und soll also die Anomalie der Streuung zum Ausdruck bringen; damit dies möglich ist, muß $2\,k r_0 \sin\frac{\Theta}{2}$, also von der Größenordnung Eins sein, und da $k \sim 10^{13}$, muß r_0 die Größenordnung 10^{-13} haben. Wir finden also gerade die richtige Größenordnung für r_0; das muß als eine wichtige Stütze für die gemachten Annahmen und für die qualitative Anwendbarkeit des Bornschen Verfahrens in diesem Falle angesehen werden. Für kleine Θ und kleine k, d. h. kleine v, nähert sich F dem Werte Eins in Übereinstimmung mit den Messungen von Bieler, Rutherford und Chadwick. Bevor wir näher auf eine Diskussion der Formel (4) eingehen, werden wir kurz über diese Experimente berichten.

§ 3. Die Messungen von Bieler* beziehen sich allein auf Al und Mg, und zwar wird die Streuung hier in Abhängigkeit vom Streuwinkel Θ bei festgehaltenem v untersucht. Bei diesen Versuchen mißt man nicht $|f(\Theta)|^2$ selbst, sondern das Integral $\int_{\Theta_1}^{\Theta_2} |f(\Theta)|^2 \cdot \sin\frac{\Theta}{2} d\Theta$ erstreckt über gewisse Intervalle $\Theta_1 < \Theta < \Theta_2$. Die so gewonnenen Integrale dividiert man durch die entsprechenden aus der Rutherfordschen Formel abgeleiteten Integrale $\int_{\Theta_1}^{\Theta_2} |f_R(\Theta)|^2 \sin\frac{\Theta}{2}\, d\Theta$ und erhält dadurch eine Größe

$$K_{\Theta_1}^{\Theta_2}(v) = \frac{\int_{\Theta_1}^{\Theta_2} |f(\Theta)|^2 \sin\frac{\Theta}{2} d\Theta \text{**}}{\int_{\Theta_1}^{\Theta_2} |f_R(\Theta)|^2 \sin\frac{\Theta}{2} d\Theta}.$$

Die Messungen zeigen, daß $K_{\Theta_1}^{\Theta_2}(v)$ jedenfalls für $\Theta_1 < \Theta_2 < 100^0$ mit wachsendem Θ_1 abnimmt. Bielers Resultate sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

---

* E. S. Bieler, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 434, 1924.

** Experimentell wurde die Größe $K_{\Theta_1}^{\Theta_2}(v)$ so bestimmt, daß man die Streuung bei dem betreffenden Element mit derjenigen bei Gold verglich. Da Gold, wie andere Experimente beweisen, normale Streuung zeigt, ist diese Definition von $K_{\Theta_1}^{\Theta_2}(v)$ mit der obigen äquivalent.

Tabelle 1. Al.

ϑ_1	ϑ_2	$K_{\vartheta_1}^{\vartheta_2}(v)$	$K_{\vartheta_1}^{\vartheta_2}(v)$
		beob. für $v = 1{,}92 \cdot 10^9$ cm/sec	ber. für $v = 1{,}92 \cdot 10^9$ cm/sec
17,6°	23,6°	1,00 ± 0,03	1,00
23,7	44,2	0,94 ± 0,02	0,96
43,9	59,7	0,78 ± 0,02	0,73
60,3	99,5	0,71 ± 0,02	0,24
		beob. für $v = 1{,}54 \cdot 10^9$ cm/sec	ber. für $v = 1{,}54 \cdot 10^9$ cm/sec
43,9	59,7	1,00 ± 0,03	0,90
60,3	99,5	0,93 ± 0,03	0,55

In den Versuchen von Rutherford und Chadwick* wird die Streuung in Abhängigkeit von v bei festgehaltenem Winkel untersucht. Der Ablenkungswinkel war in den ersten Messungen ungefähr 135°, in den späteren ungefähr 90°. Die Resultate sind in dieser Arbeit graphisch dargestellt. In Fig. 2 sind die erhaltenen Kurven für Aluminium bei den Ablenkungswinkeln 135° (I) und 90° (II) wiedergegeben.

Als Abszisse ist hier die Geschwindigkeit v aufgetragen statt der bei Rutherford und Chadwick benutzten Größe

$$D = \frac{2Ze^2}{mv^2}\left(1 + \frac{1}{\sin\frac{\Theta}{2}}\right),$$

die nur in der klassischen Mechanik eine Bedeutung hat und dort den kleinsten Abstand des Kernes von der Hyperbelbahn des α-Teilchens repräsentiert. Als Ordinate ist das Verhältnis $K(v)$ zwischen der bei Aluminium gemessenen Streuung und der nach der Rutherford-Formel unter denselben Bedingungen zu erwartenden Streuung** aufgetragen. Betrachten wir erst die Kurve I, deren Ordinate $K_{135}(v)$ gleich $F(135, v)$ sein sollte, falls die einzelnen Streuprozesse, die zu der bei der benutzten Apparatur gemessenen Streuintensität beitragen, wirklich alle dem Ablenkungswinkel 135° entsprechen. In Wirklichkeit ist aber der Winkel 135° nur ein gewisser Mittelwert, genommen über ein ziemlich großes Intervall (ungefähr 30°) von Streuwinkeln, so daß auch $K_{135}(v)$ ein gewisser Mittelwert der Größe $F(\Theta, v)$, genommen über ein Intervall in der Umgebung von $\Theta = 135°$, darstellt. Die geometrischen Verhältnisse sind aber bei der Aufstellung von Rutherford und Chadwick so kompliziert, daß es nicht möglich ist, in einfacher Weise anzugeben, wie die „Gewichtsfunktionen" bei dieser

* E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **50**, 889, 1925.

** Auch hier wurde Gold als Standardelement der normalen Streuung benutzt.

Mittelwertbildung zu wählen sind. Für einen quantitativen Vergleich mit der Theorie wäre es also sehr erwünscht, wenn möglich, diese Versuche mit einer Aufstellung, die eine schärfere Definition des Streuwinkels erlaubt, zu wiederholen. Für den qualitativen Vergleich ist dies aber nicht nötig. Wie Fig. 2 zeigt, hat die Größe $K_{135}(v)$ in der Nähe von $v = 1{,}58 \cdot 10^9$ cm/sec ein ausgeprägtes Minimum. Da $K_{135}(v)$, wie erwähnt, durch einen Mittelungsprozeß aus $F(\Theta, v)$ entsteht, muß also auch $F(135, v)$, als Funktion von v betrachtet, in der Nähe von $v = 1{,}58 \cdot 10^9$ cm/sec ein Minimum haben, vorausgesetzt, daß die zu mittelnde Funktion $F(\Theta, v)$ innerhalb des Mittelungsintervalls um den Wert $\Theta = 135^0$ einigermaßen symmetrisch ist.

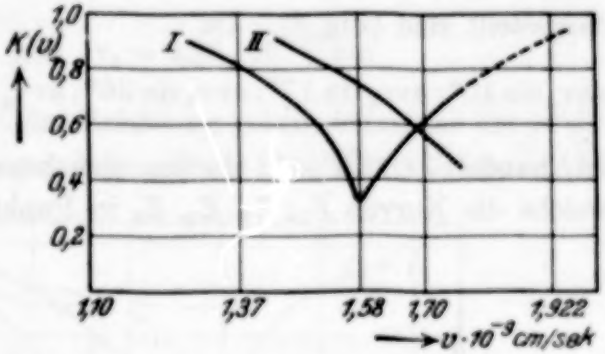


Fig. 2.
I. Streuwinkel Θ gleich 135°.
II. Streuwinkel Θ gleich 90°.

Die Kurve II der Fig. 2 zeigt, daß das Minimum von $K_{90}(v)$ außerhalb dem Bereich der Messungen etwa bei $v = 1{,}9 \cdot 10^9$ cm/sec liegt. Für Mg ergaben sich ganz ähnliche Kurven; das Minimum von $K_{135}(v)$ lag ungefähr an derselben Stelle wie bei Al.

Wir gehen jetzt dazu über, die Formel (4) mit den experimentellen Daten zu vergleichen. Die Tabelle 1 zeigt, daß die Streuung bei Aluminium für $v = 1{,}92 \cdot 10^9$ cm/sec und für Θ kleiner als ungefähr 20° normal ist, d. h. $F(\Theta, 1{,}92 \cdot 10^9)$ muß für $\Theta < 20^0$ gleich Eins sein. Wie schon erwähnt, ist F für hinreichend kleine Θ gleich Eins unabhängig von der Wahl von r_0 und $U_0 r_0$, wenn bloß diese Größen endlich sind. Wir müssen jetzt versuchen, ob es möglich ist, $U_0 r_0$ und r_0 so zu wählen, daß $F = 1$ für das ganze Intervall $0 < \Theta <$ ungefähr 20. Dies ist nun wirklich möglich. Um jedoch zu einer eindeutigen Bestimmung von $U_0 r_0$ und r_0 zu gelangen, müssen wir noch größere Intervalle berücksichtigen. Für eine erste angenäherte Bestimmung der gesuchten Größen genügt die folgende Überlegung. Auf Grund der Definition von $K_{\Theta_1}^{\Theta_2}(v)$ (siehe S. 59) muß $F(\Theta, 1{,}92 \cdot 10^9)$ für die Mittelpunkte der in Tabelle 1 angegebenen Intervalle, also für $\Theta = 20, 34, 52$ und 80^0, ungefähr die Werte 1,00, 0,94, 0,78 und 0,71 haben, d. h. für die angegebenen Werte von Θ muß die Größe

$$\left[\cos x + U_0 r_0 \left(\frac{\sin x}{x} - \cos x\right)\right]; \quad x = a r_0 \cdot v \sin \frac{\Theta}{2}$$

der Reihe nach folgende Werte annehmen: $\sqrt{1{,}00} = 1{,}00$; $\sqrt{0{,}94} = 0{,}96954$; $\sqrt{0{,}78} = 0{,}88318$ und $\sqrt{0{,}71} = 0{,}84261$. Durch folgende graphische Methode können wir jetzt $U_0 r_0$ unabhängig von r_0 festlegen. Wir zeichnen die fünf Kurven, welche durch die Funktionen

$$Z = \frac{a - \cos x}{\frac{\sin x}{x} - \cos x} \quad (a = \sqrt{1{,}02};\ 1{,}00;\ 0{,}96954;\ 0{,}88318;\ 0{,}84261)$$

dargestellt sind (Fig. 3). Da

$$avr_0 \sin 10^0 : avr_0 \sin 17^0 : avr_0 \sin 26^0 : avr_0 \sin 40^0 = 1 : 1{,}68 : 2{,}53 : 3{,}70$$

ist, handelt es sich jetzt darum, eine horizontale Gerade zu bestimmen, welche die Kurven Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 in Punkten schneidet, deren Abszissen

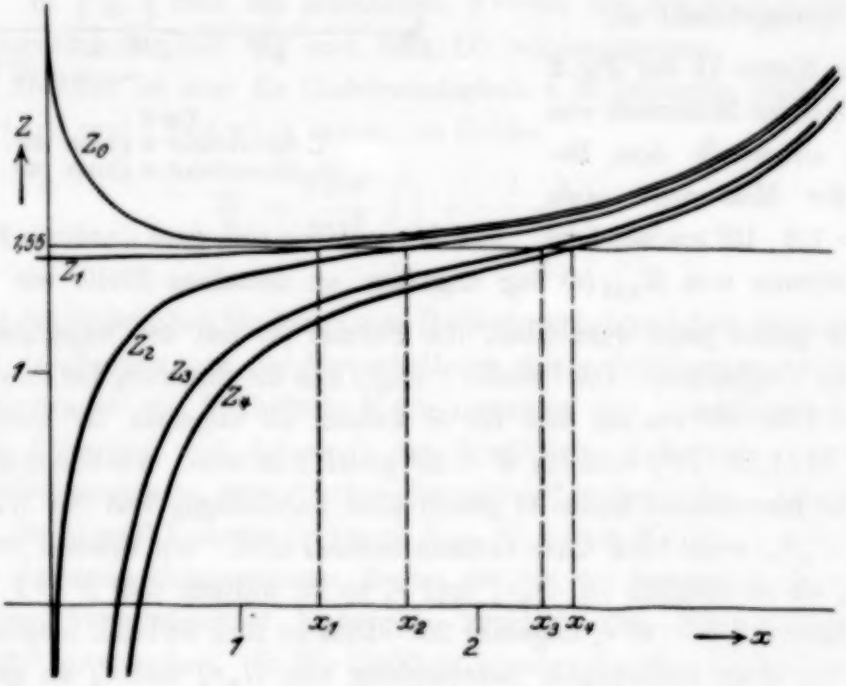


Fig. 3.

der Bedingung $x_1 : x_2 : x_3 : x_4 = 1 : 1{,}68 : 2{,}53 : 3{,}70$ genügen. Diese Gerade muß unterhalb der Kurve Z_0 liegen, da diese der oberen Fehlergrenze 1,02 von F entspricht. Man sieht sogleich, daß die Erfüllung der Bedingung $x_3 : x_4 = 2{,}53 : 3{,}70 = 0{,}68$ unmöglich ist, d. h. für große Winkel wird eine Abweichung zwischen der Formel (5) und den empirischen Daten vorhanden sein. Die übrigen Bedingungen sind dagegen innerhalb der Beobachtungsfehler erfüllbar. Die Höhe der so bestimmten horizontalen

Geraden gibt den vermutlichen Wert von $U_0 r_0$. Der entsprechende Wert von r_0 ergibt sich dann z. B. aus x_2 mittels der Formel

$$r_0 = \frac{x_2}{a v \cdot \sin 17^0}.$$

In dieser Weise erhält man einen Wert für $U_0 r_0$ in der Nähe von 1,55; der entsprechende Wert für r_0 ist ungefähr $2{,}28 \cdot 10^{-13}$ cm. Durch direktes Ausprobieren sieht man, daß für Al die Werte

$$U_0 r_0 = 1{,}54 \quad \text{und} \quad r_0 = 2{,}28 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}$$

die beste Übereinstimmung mit der Erfahrung geben, indem sie die in der letzten Spalte der Tabelle 1 angegebenen Werte für $K^{\Theta_2}_{\Theta_1}(v)$ liefern. Also

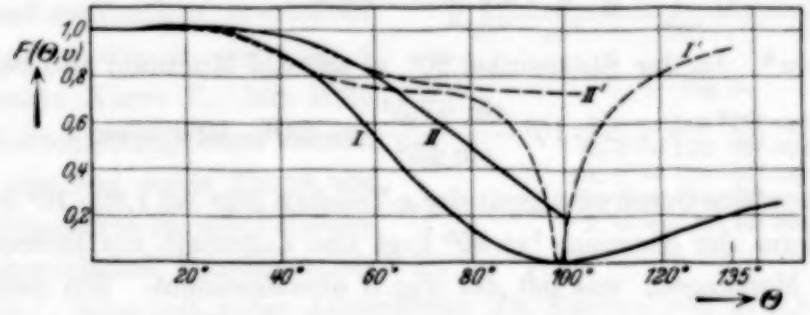


Fig. 4.

für $\Theta <$ ungefähr 40^0 liegen die Abweichungen zwischen (5) und der Erfahrung innerhalb der Fehlergrenzen, für $\Theta > 40^0$ ist die berechnete Streuintensität kleiner als die beobachtete. Dies gilt sowohl für $v = 1{,}92 \cdot 10^9$ als für $v = 1{,}54 \cdot 10^9$ cm/sec wie sicher auch für alle dazwischen liegenden Geschwindigkeiten. Die gefundenen quantitativen Abweichungen waren wegen des schematisierten Potentialverlaufs durchaus zu erwarten, aus ihnen sollte man ja gerade rückwärts etwas Näheres über das Potential im Kern schließen können. In Fig. 4 ist das berechnete F als Funktion von Θ für $v = 1{,}92 \cdot 10^9$ (I) und $v = 1{,}54 \cdot 10^9$ (II) dargestellt.

Die allgemeinen Eigenschaften der Funktion F gestatten jedoch auch ein qualitatives Verständnis der Versuche von Rutherford und Chadwick. F hat nämlich als Funktion von x ein Minimum an der Stelle $x = x_m$, wo x_m als Wurzel der Gleichung $\frac{\operatorname{tg} x_m}{x_m} = 1 - \frac{1}{U_0 r_0}$ definiert ist, und zwar ist F an dieser Stelle gleich Null; für $x > x_m$ ist F wieder größer als Null. Mit $U_0 r_0 = 1{,}54$ ergibt sich $\frac{\operatorname{tg} x_m}{x_m} = 0{,}35$. Die kleinste Wurzel dieser Glei-

chung ist $x_m = 4{,}09$. Setzen wir jetzt $\Theta = 135^0$, so bekommen wir für die Geschwindigkeit, bei der F seinen kleinsten Wert hat:

$$v_m = \frac{4{,}09}{a \cdot r_0 \cdot \sin\frac{\Theta}{2}} = \frac{4{,}09}{a \cdot 2{,}23 \cdot 10^{-13} \cdot \sin 67{,}5^0} = 1{,}57 \cdot 10^9 \text{ cm/sec.}$$

Diese gute Übereinstimmung mit dem empirisch gemessenen v_m dürfte jedoch eine mehr zufällige sein; denn man kann sich schwer denken, daß die Korrektionen im Potentialverlauf, die, wie erwähnt, nötig sind, um für große Winkel quantitative Übereinstimmung mit der gemessenen Streuintensität zu erhalten, auf die Lage des Minimums ohne Einfluß sein sollten. Nach (5) soll die Verschiebung des Minimums bei einer Änderung des Streuwinkels durch die Gleichung

$$v_m \cdot \sin\frac{\Theta}{2} = \text{const.} \tag{6}$$

gegeben sein*. Ist der Streuwinkel 90^0, so soll das Minimum also bei

$$v_m^{90^0} = 1{,}58 \cdot 10^9 \cdot \frac{\sin 67{,}5^0}{\sin 45^0} = 2{,}06 \cdot 10^9 \text{ cm/sec}$$

liegen. Die größte Geschwindigkeit der α-Teilchen liegt bei $1{,}92 \cdot 10^9$ cm/sec. Das Minimum der Streuung bei 90^0 liegt also außerhalb des Bereichs der möglichen Messungen, was mit der Fig. 3 übereinstimmt. Ein genauerer Vergleich der Verschiebungsgleichung (6) mit der Erfahrung ist zurzeit leider unmöglich, da die Messungen nur für Θ gleich 135 und 90^0 vorliegen.

Die Formel (4) vermag also wohl charakteristische Züge der Experimente von Rutherford und Chadwick zu beschreiben. Versuchen wir jedoch, den näheren Verlauf der Kurven in Fig. 2 und 3 darzustellen, so versagt die Formel vollständig, indem sie für diese großen Winkel eine viel zu kleine Streuintensität liefert. Z. B. ist F für $\Theta = 135$ und $v = 1{,}34 \cdot 10^9$ gleich 0,14, während es nach der Fig. 2 von der Größenordnung 0,8 sein müßte. Es könnte daher scheinen, als ob die obigen allgemeinen Aussagen, speziell die Verschiebungsgleichung (6), illusorisch seien. Das braucht jedoch nicht der Fall zu sein; denn das erwähnte Versagen der Formel (5) in diesem Falle ist ganz in Übereinstimmung mit dem Versagen, das wir S. 62 bei dem Vergleich mit den Versuchen von Bieler konstatierten und das, wie

* Da in diese Gleichung r_0 und $U_0 r_0$ nicht eingehen, möchte man vermuten, daß sie allgemeinere Gültigkeit hat. Eine solche Verschiebungsgleichung gilt wirklich für ganz willkürliche Potentiale, solange man sich auf die erste Näherung des Bornschen Verfahrens beschränkt, was auch aus einer Betrachtung des Ausdruckes (3) für $f(\Theta)$ unmittelbar einleuchtet. Auf diesen Punkt wurde ich von Herrn N. F. Mott aufmerksam gemacht, wofür ich ihm auch hier herzlichst danken möchte.

erwähnt, wegen der Schematisierung des Potentialverlaufs durchaus zu erwarten war. Betrachten wir einen Augenblick wieder die Streukurve I der Fig. 4, und versuchen wir, sie mit Hilfe der experimentellen Daten zu korrigieren. Für $\Theta < 85^0$ muß sie nach Bieler ungefähr wie die Kurve I' verlaufen. Für Θ ungefähr 135^0 wissen wir nach Rutherford und Chadwick, daß sie wieder sehr hoch liegt, etwa bei 0,94. Über den Verlauf im Zwischengebiet wissen wir nichts. Behalten wir jedoch das charakteristische Aussehen der Kurve I bei, indem wir auch I' bei ungefähr $98{,}5^0$ ein tiefes Minimum und einen zu diesem Wert symmetrischen Verlauf zuschreiben, so erhalten wir etwa die in der Fig. 4 skizzierte Kurve I'. Mit Hilfe des Verschiebungssatzes können wir nun von dieser Kurve aus die Streukurve für jede beliebige Geschwindigkeit berechnen, wir erhalten dann mit guter Annäherung die Kurven von Rutherford und Chadwick (Fig. 2). In Fig. 5 sind die in dieser Weise berechneten Kurven für die fünf unter der Figur angegebenen Geschwindigkeiten im Winkelintervall $75^0 < \Theta < 155^0$ dargestellt. $K_{135}(v)$ erhalten wir nun für die angegebenen Geschwindigkeiten, indem wir einen gewissen Mittelwert dieser Kurven in einem ziemlich großen Intervall in der Nähe von 135^0 bilden. Wir wissen nicht genau, wie dieser Mittelungsprozeß auszuführen ist, aber für eine qualitative Beschreibung genügt es sicher, einfach den Mittelwert dieser Größen im Intervall von 120 bis 150^0 zu bilden. Dies wurde mit Hilfe eines Planimeters ausgeführt. Das Resultat zeigt die Kurve I in Fig. 6, die wirklich eine große Ähnlichkeit mit der experimentellen Kurve I in Fig. 2 hat. Bildet man in derselben Weise den Mittelwert über das Intervall von 75 bis 105^0, so ergibt sich die Kurve III der Fig. 6; wie man sieht, bewirkt der Mittelungsprozeß, daß das Minimum der Kurve bei ungefähr $v = 1{,}9 \cdot 10^9$ cm/sec zu liegen kommt, was gut mit der experimentellen Kurve II der Fig. 2 zu stimmen scheint. Die Kurve II der Fig. 6 gibt den zu erwartenden Verlauf für einen mittleren Streuwinkel von ungefähr 118^0. Vergleicht man Fig. 6 mit Fig. 2, so sieht man, daß die berechneten Kurven für kleine Geschwindigkeiten etwas niedriger liegen als die experimentellen.

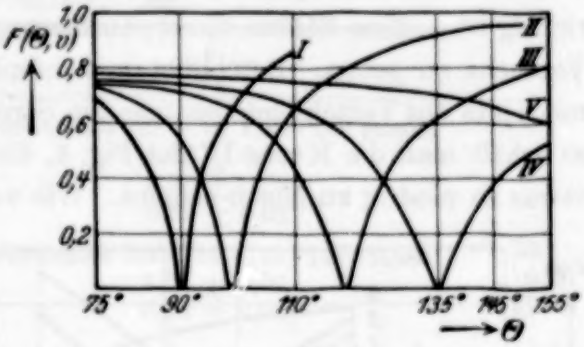


Fig. 5.

I. $v = 2{,}06 \cdot 10^9$ cm/sec.
II. $v = 1{,}92 \cdot 10^9$ cm/sec.
III. $v = 1{,}70 \cdot 10^9$ cm/sec.
IV. $v = 1{,}58 \cdot 10^9$ cm/sec.
V. $v = 1{,}34 \cdot 10^9$ cm/sec.

Dies gilt sowohl bei $\Theta = 90^0$ wie bei $\Theta = 135^0$. Wegen der ungenauen Mittelung können wir allerdings im allgemeinen eine quantitative Übereinstimmung nicht erwarten. Eine Betrachtung der Kurve V, Fig. 5, die einer kleinen Geschwindigkeit entspricht, zeigt jedoch, daß diese für Mittelungen recht unempfindlich ist, so daß verschiedene Mittelungsprozesse ungefähr dasselbe Resultat geben müßten. Dies könnte darauf hindeuten, daß die Verschiebungsgleichung (6) für kleine Geschwindigkeiten nicht ganz richtig ist. Eine Stütze dieser Auffassung scheinen auch die Bielerschen Versuche zu geben. Berechnet man nämlich von der Kurve I′ ausgehend mit Hilfe des Verschiebungssatzes die Streukurve für $v = 1{,}54 \cdot 10^9$ cm/sec, so erhält man die Kurve II′ der Fig. 4, die auch im Gebiet $40^0 < \Theta < 100^0$ etwas zu niedrig zu liegen scheint. Wie von Rutherford und Chadwick hervorgehoben wurde, sind aber die Messungen bei diesen kleinen Geschwindigkeiten ungenau, was damit zusammenhängt, daß die angegebenen Geschwindigkeiten eigentlich Mittelwerte über gewisse Intervalle von Geschwindigkeiten darstellen und der absolute Wert der Streuung wie $1/v^4$ geht. Im großen und ganzen scheint ja auch der Verschiebungssatz (6) die experimentellen Zusammenhänge richtig wiederzugeben. Eine endgültige Entscheidung ist jedoch erst möglich, wenn genauere und umfassende Messungen vorliegen. Es darf aber nicht vergessen werden, daß ein Versagen der Bornschen Methode und damit des Verschiebungssatzes gerade bei den kleinen Geschwindigkeiten möglich ist*.

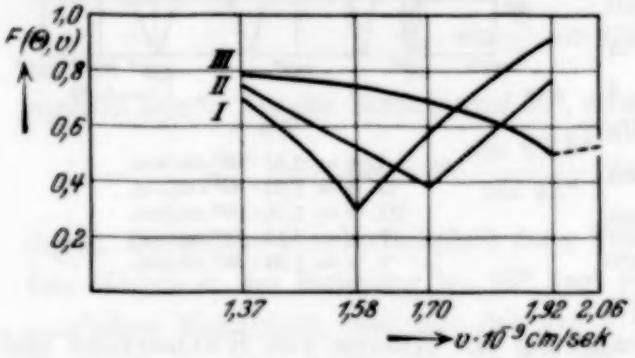


Fig. 6.
I. Mittlerer Streuwinkel 135°.
II. Mittlerer Streuwinkel 118°.
III. Mittlerer Streuwinkel 90°.

Betrachten wir jetzt die Verhältnisse bei Mg. Die Tabelle 2 zeigt, daß die Messungen hier ungenauer sind als bei Al. Außerdem fehlen die Daten für das Intervall $23{,}6^0 < \Theta < 43{,}9^0$. Infolgedessen wird die Bestimmung von $U_0 r_0$ und r_0 nach der Methode von S. 63 ziemlich willkürlich, da aber für $v = 1{,}88 \cdot 10^9$ und für das Intervall $17{,}6^0 < \Theta < 23{,}6^0$, $K_{\sigma_1}^{\sigma_2}(v)$ gleich 1,02 ist, wird $U_0 r_0$ vermutlich ein wenig größer sein als bei Al. Zeichnet man nun für Mg die Kurven, welche der Fig. 3 entsprechen, so

* W. Gordon, l. c.

findet man deutlich, daß r_0 hier etwas kleiner sein muß als bei Al. Dies ist in Übereinstimmung mit den Verhältnissen, die man bei den radioaktiven Elementen gefunden hat, indem auch in diesem Gebiet $U_0 r_0$ und r_0 mit abnehmender Atomnummer wächst bzw. abnimmt*. Wegen der Ungenauigkeit der empirischen Daten haben wir jedoch eine genauere Berechnung der Größen $U_0 r_0$ und r_0 unterlassen.

Tabelle 2. Mg.

Θ_1	Θ_2	$K_{\Theta_1}^{\Theta_2}(v)$
		beobachtet für $v = 1{,}88 \cdot 10^9$ cm/sec
17,6°	23,6°	1,02 ± 0,03
43,9	59,7	0,90 ± 0,03
60,3	99,5	0,69 ± 0,02
		beobachtet für $v = 1{,}48 \cdot 10^9$ cm/sec
43,9	59,7	1,05 ± 0,06
60,3	99,5	0,79 ± 0,08

§ 4. Man könnte im ersten Augenblick etwas überrascht sein, daß $U_0 r_0$ bei Al größer als Eins gefunden wurde, also daß wir einen Potentialhügel statt des Kraters der Fig. 1 vorfinden. Es muß jedoch genauer untersucht werden, ob die Annahme des Potentialhügels zwingend ist. Zu diesem Zwecke verallgemeinern wir die Schematisierung der Fig. 1, wie in Fig. 7 dargestellt. Wir teilen also den Raum durch Kugelschalen in n Zonen. Nach (2) erhalten wir dann

$$f(\Theta) = -\frac{4\pi^2 m}{h^2} \cdot \frac{2Ze^2}{2k^2 \sin^2 \frac{\Theta}{2}} \Big[\cos x_0 + U_0 r_0 \Big(\frac{\sin x_0}{x_0} - \cos x_0 \Big)$$

$$+ (U_1 - U_0) r_0 \Big(\frac{\sin x_1}{x_1} - \cos x_1 \Big) + \cdots (U_n - U_{n-1}) r_n \Big(\frac{\sin x_n}{x_n} - \cos x_n \Big) \Big]$$

$$x_p = 2k r_p \sin \frac{\Theta}{2} \qquad (p = 0,\ 1,\ 2 \cdot n), \tag{7}$$

wo $(U_p - U_{p-1}) r_p$ das Verhältnis des Potentialsprungs zum Coulombfeld an der Stelle r_p darstellt. Da nun $(U_p - U_{p-1}) r_p$ bei einem bestimmten physikalischen Problem nicht unendlich groß sein kann, sehen wir aus diesem Ausdruck für $f(\Theta)$, daß der Beitrag der p-ten Zone in (7) für genügend kleine r_p verschwindet; denn $\frac{\sin x_p}{x_p} - \cos x_p$ geht wie $\frac{1}{3} x_p^2$ gegen Null. Das bedeutet

* F. G. Houtermans und R. d'E. Atkinson, ZS. f. Phys. **58**, 478, 1929. In dieser Arbeit wird dieselbe Schematisierung des Potentials benutzt wie hier. Die gefundenen Werte von $r_0 \cdot 10^{13}$ und $U_0 r_0$ bei den radioaktiven Elementen liegen zwischen 9 und 10 bzw. zwischen 0,12 und 0,20. Das Gesetz, nach dem sich r_0 und $U_0 r_0$ mit der Atomnummer ändern, scheint also durchschnittlich durch das ganze periodische System hindurch gültig zu sein.

aber, daß wir aus Streuungsversuchen nichts über die Potentialverhältnisse in der Nähe des Kernzentrums aussagen können, jedenfalls nicht, so lange wir nur mit der ersten Näherung des Bornschen Verfahrens rechnen. Wir können also gar nicht sagen, ob der Potentialhügel nicht doch ein Krater ist. Wenn $(U_p - U_{p-1})\,r_p$ von der Größenordnung Eins ist, kann der Potentialzuwachs $V_p - V_{p-1}$ im Abstand r_p auf die erste Näherung jedenfalls keinen Eindruck machen, sobald

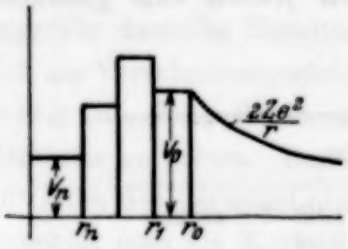


Fig. 7.

$$r_p < \varrho = \frac{1}{10}\cdot\frac{1}{2k\sin\frac{\Theta}{2}} = \frac{\lambda}{40\pi\cdot\sin\frac{\Theta}{2}}$$

ist. λ ist die de Broglie-Wellenlänge der einfallenden α-Teilchen. Diese Abschätzung hat eine große äußere Ähnlichkeit mit Abbes Formel für das Auflösungsvermögen eines Mikroskops. ϱ hat noch im günstigsten Falle die Größenordnung 10^{-14}. Es ist jedoch möglich, daß diese Grenze der Beobachtbarkeit des Potentials im Kern durch Berücksichtigung der höheren Näherungen wesentlich herabgesetzt wird; daß aber eine solche untere Grenze existiert, kann man wohl nicht bezweifeln. Falls schon die erste Näherung des Bornschen Verfahrens auch quantitativ genügend exakte Resultate gibt, haben wir mit (7) eine allgemeine Methode, aus den empirischen Streukurven den Potentialverlauf in den äußeren Schichten des Kernes zu bestimmen. Wir können nämlich die Radien $r_0, r_1 \ldots r_n$ willkürlich vorgeben, z. B. $r_0 = 8\cdot 10^{-13}$ und $r_p = \frac{r_0}{p+1}$ setzen; dann müssen wir nur die Koeffizienten $U_0 r_0$, $(U_1 - U_0)\,r_1, \ldots (U_n - U_{n-1})\,r_n$ so bestimmen, daß

$$F = \left[\cos x_0 + U_0 r_0\left(\frac{\sin x_0}{x_0} - \cos x_0\right) + \cdots (U_n - U_{n-1}) r_n\left(\frac{\sin x_n}{x_n} - \cos x_n\right)\right]^2$$

das Verhältnis zwischen der gemessenen anormalen und der normalen Streuung so gut wie möglich darstellt. Da wir das Netz der Kugelschalen beliebig verfeinern und verschieben können, erhalten wir dadurch das Potential mit beliebiger Genauigkeit bestimmt. Die eindeutige Lösung dieser für die Kernphysik wichtigen Aufgabe scheint wohl aber kaum möglich zu sein, bevor genauere und umfassendere Messungen vorliegen. Die Bestimmung von r_0 und $U_0 r_0$ auf S. 63 kann nur als ein erster Schritt in dieser Richtung angesehen werden.

Es fehlt auch noch der Beweis, daß die höheren Näherungen des Bornschen Verfahrens vernachlässigt werden können. Auf diesen Punkt hoffe ich später zurückzukommen. Sollte dieser Beweis nicht gelingen, könnte

man folgenden etwas mühsamen Weg einschlagen. Man berechnet das Potential im Kern nach der eben geschilderten Methode [mit Hilfe von (7)] aus den experimentellen Daten. Sobald das Potential gegeben ist, kann man verhältnismäßig einfach die Schrödingergleichung numerisch integrieren* und so die Streukurven numerisch berechnen. Falls diese Rechnung zu den experimentellen Kurven zurückführt, hat man bewiesen, daß die höheren Näherungen des Bornschen Verfahrens keine wesentliche Rolle spielen; ist dies nicht der Fall, wird es sicher leicht sein, die notwendigen (wahrscheinlich kleinen) Korrektionen im Potentialverlauf anzubringen.

Ich bin Herrn Professor N. Bohr und Herrn Dr. O. Klein für viele Anregungen und für ihr ständiges Interesse an dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik, Febr. 1930.

Nachtrag bei der Korrektur.

Inzwischen sind über denselben Gegenstand drei andere Arbeiten erschienen**. In den beiden ersten Arbeiten von A. C. Banerji und Th. Sexl wurde ebenso wie hier die Bornsche Näherungsmethode benutzt, während in der dritten Arbeit von G. Beck das gewissermaßen entgegengesetzte, von Faxen und Holtsmark herrührende Verfahren verwendet wurde. Über die Frage der Anwendbarkeit des hier benutzten Bornschen Verfahrens möchte ich gern noch einige Bemerkungen anknüpfen. Für große Kernladungszahlen muß die Streuung durch die klassische Mechanik richtig wiedergegeben werden. Die Bedingung dafür ist erstens, daß

$$\frac{D}{\lambda} \gg 1,$$

wo D den kleinsten Abstand des α-Teilchens vom Kern und λ die de Broglie-Wellenlänge des Teilchens in diesem Abstand bedeutet. Im Falle des Coulombfeldes ist

$$D = \frac{2Ze^2}{mv^2}\left(1 + \frac{1}{\sin\frac{\Theta}{2}}\right)$$

* Vgl. H. Faxén und J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **45**, 307, 1927.

** A. C. Banerji, Phil. Mag. **9**, 273, 1930, Nr. 56; Th. Sexl, Naturwissensch. **18**, 247, 1930. Über das Verhältnis dieser Arbeiten zu der vorliegenden wurde vom Verfasser in einer Fußnote in Nature **125**, Nr. 3151 berichtet. G. Beck, Nature **125**, Nr. 3151.

und diese Bedingung lautet:

$$\frac{D}{\lambda} = \frac{2Ze^2}{hv} \cdot \cot\frac{\Theta}{2} \gg 1. \tag{8}$$

Wegen der Unbestimmtheitsrelation ist nach Mott* noch eine andere Bedingung zu erfüllen, die im Falle des Coulombfeldes lautet:

$$\Theta \cdot \frac{2Ze^2}{hv} \cdot \cot\frac{\Theta}{2} \gg 1. \tag{9}$$

Ist (8) erfüllt, ist also hier auch (9) von selbst erfüllt.

Für $\Theta = \pi/2$ und für die mittlere Geschwindigkeit $v = 1{,}58 \cdot 10^9$ cm/sec der α-Teilchen ergibt sich die folgende Tabelle. r_0 bedeutet den Abstand, wo eine merkliche Abweichung des Potentials vom Coulombfeld anfängt.

	Z	D	$\frac{D}{\lambda} = \frac{2Ze^2}{hv}$	r_0
H	1	$6{,}68 \cdot 10^{-14}$ cm	0,04	
Al	13	$8{,}685 \cdot 10^{-13}$	0,57	ungefähr $2{,}2 \cdot 10^{-13}$ cm
U	92	$6{,}15 \cdot 10^{-12}$	4,1	„ $1 \cdot 10^{-12}$

Daraus geht hervor, daß die Streuung bei U rein klassisch ist, und da $D > r_0$, muß sie normal sein, was mit den Experimenten übereinstimmt. In den Gebieten, wo die klassische Mechanik gilt, reicht das von uns benutzte Verfahren im allgemeinen nicht aus. Nur das Coulombfeld bildet da eine Ausnahme, bei allen anderen Feldern geht h in solcher Weise in der ersten Bornschen Näherung ein, daß sie nicht durch Vergrößerung von Z zum Verschwinden gebracht werden kann. Bei U gilt die Formel (4) also nicht, was man auch dadurch sieht, daß eine Anpassung von (4) an die experimentellen Tatsachen eine ganz verkehrte Größenordnung von r_0 ergibt. Ist aber $\frac{2Ze^2}{hv} \ll 1$, dürfte die Formel (4) richtig sein. Diese Bedingung ist bei H erfüllt, dort muß man aber die Kernmitbewegung berücksichtigen, so daß (4) in diesem Falle nicht direkt anwendbar ist. Bei Al ist dagegen die Anwendbarkeit der Methode schon sehr zweifelhaft. Daß man die richtige Größenordnung von r_0 und auch die richtige Änderung von r_0 beim Übergang von Al zu Mg erhält, kann wohl als eine Stütze für die Berechnungen angesehen werden, die aber kaum die erwähnten Zweifel an der Anwendbarkeit der Methode zu beseitigen vermag.

* N. F. Mott, Proc. Camb. Phil. Soc. **25** (3), 1929.

Photoeffekt an Ionen in Lösungen.

Von **K. Butkow** in Leningrad.

(Eingegangen am 18. März 1930.)

Die Wirkung von sichtbarer und ultravioletter Strahlung auf wässerige Lösungen von KJ, NaJ, CsJ, KBr und KCl wurde untersucht und der Photoeffekt, d. h. ein Prozeß gemäß Gleichung $X^- + h\nu = X + e$ beobachtet. Die beobachteten Grenzen des Photoeffektes stimmen mit den Absorptionsbandenkanten der Halogenionen gut überein. An Lösungen von NaJ, KJ und CdJ_2 in Alkohol ist bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auch das Auftreten von freiem Jod zu beobachten.

Die Absorptionsspektren von Halogensalzlösungen haben Brannigan und Macbeth*, Hantzsch**, Brode*** und Müller**** untersucht. Doch nur Scheibe† hat die Untersuchung auf das langwellige Schumanngebiet ausgedehnt und die Absorptionsspektren der Halogensalzlösungen so vollständig studiert, daß eine theoretische Deutung dieser Spektren möglich wurde††. Scheibe† hat festgestellt, daß die Absorptionsspektren von LiJ-, NaJ-, KJ-, MgJ_2- und SrJ_2-Lösungen nicht vom Kation abhängen (Konzentrationen von n/10 bis n/10000 wurden untersucht), d. h. daß die Absorption durch das J^--Ion bedingt ist.

Bei anderen Lösungsmitteln (z. B. Äthanol, Konzentration bis zu 2 n) wurde auch die Unabhängigkeit vom Kation festgestellt, hierbei rückten die Absorptionsstreifen nur ein wenig nach Ultraviolett im Vergleich mit denjenigen bei wässerigen Lösungen.

Das Absorptionsspektrum des J^--Ions beginnt bei etwa 2700 Å und breitet sich nach kürzeren Wellenlängen aus; es ist ein kontinuierliches Spektrum mit zwei Maxima bei 2250 und 1920 Å. Die Entfernung der beiden Maxima beträgt etwa 7700 cm^{-1}. Das Br^--Ion zeigt ein ähnliches Spektrum, nur beginnt es bei 2310 Å, und die Maxima liegen bei 1995 und

---

* P. J. Brannigan und A. K. Macbeth, Journ. Chem. Soc. **109**, 1277, 1916.

** A. Hantzsch, Chem. Ber. **59**, 1096, 1926.

*** W. R. Brode, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1877, 1926.

**** L. A. Müller, Ann. d. Phys. (4) **82**, 39, 1927. Der Absorptionsstreifen im nahen Ultraviolett rührt offenbar von Verunreinigungen her. Siehe A. Hantzsch, l. c., und W. R. Brode, l. c.; vgl. auch Handb. d. Phys. XXI, 58, 1929.

† G. Scheibe, Chem. Zentralbl. **2**, 2151, 1927; ZS. f. Elektrochem. **34**, 497, 1928; ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 355, 1929.

†† J. Franck und G. Scheibe, ZS. f. phys. Chem. (A) **139**, 22, 1928.

1900 Å. Um die Wirkung der beiden Maxima aufeinander bei der Messung der Entfernung zwischen ihnen zu eliminieren, muß man sie in zwei getrennte Maxima teilen, dann wird die Entfernung etwa 3400 bis 3500 cm^{-1}.

Beim Cl^--Ion beginnt die Absorption bei 2100 Å und zeigt nur ein Maximum bei 1810 Å. Wenn aber dieses Maximum in zwei gleiche getrennt wird, so beträgt die Entfernung zwischen ihnen 1000 cm^{-1}.

Franck und Scheibe† haben gezeigt, daß diese Halogenionspektren als Elektronenaffinitätsspektren der Halogenatome zu betrachten sind. Sie meinen, daß bei Absorption der strahlenden Energie an der langwelligen Absorptionsgrenze ein Photoeffekt stattfindet nach der Gleichung

$$X^- + h\nu_1 = X + e\,(\ldots)$$

Hier bedeutet X^- das J^--, Br^-- oder Cl^--Ion; X das entsprechende neutrale Halogenatom und e das Elektron.

Das zweite Maximum wird durch den Photoeffekt nach dem Schema

$$X^- + h\nu_2 = X^* + e$$

erklärt, wobei X^* dem metastabilen Zustand des Halogenatoms entspricht. Die Anregungsenergien von J-, Br- und Cl-Atomen†† sind bzw. 7600, 3685 und 881 cm^{-1}, Werte, die mit den entsprechenden Entfernungen zwischen den beiden Maxima der Absorptionsspektren der Halogenionen gut übereinstimmen.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen mit der Absicht, die Anwesenheit von freien Halogenen bei Belichtung von Haligenionen in Lösungen chemisch nachzuweisen. Es ist zu erwarten, daß die bei diesem Prozeß frei werdenden Halogene in Form von X_2 auftreten werden, da bekannt ist, daß Halogene in wässerigen Lösungen zweiatomig sind†††. Danach waren die empfindlichsten Reaktionen auf J_2, Br_2 und Cl_2 anzuwenden. Ausprobiert wurden Stärke, wässerige Lösung von Benzidin ($NH_2—C_4H_6—C_4H_6—NH_2$) und Lösung von Benzidin in Schwefelkohlenstoff††††.

Für J_2 diente der langbekannte Stärkekleister. Br_2 kann mit wässeriger Lösung von Benzidin nachgewiesen werden, doch ist die Befreiung von J_2 durch Br_2 aus KJ mit nachfolgendem Nachweis von J_2 empfindlicher.

---

† J. Franck und G. Scheibe, l. c.

†† L. A. Turner, Phys. Rev. **27**, 397, 1926.

††† E. Beckmann, ZS. f. phys. Chem. **5**, 76, 1890; E. Beckmann und A. Stock, ebenda **17**, 107, 1895; E. Paterno und R. Nasini, Ber. d. D. Chem. Ges. **21**, 2153, 1888.

†††† Siehe F. Beilstein, Handb. d. organ. Chem. **4**, 960, 1899. Als Indikator ist auch Tetramethyldiparadiamidodiphenylmethan bekannt, doch hatte ich es nicht zur Verfügung.

Diese letzte Reaktion wurde auch zur Aufdeckung von Cl_2 angewandt. Als für ultraviolette Strahlung intensive Lichtquelle diente der kondensierte Funken (Transformator 8000 Volt) zwischen Elektroden aus Mg, C, Fe, Zn, Cd, Al, Mo, W; außerdem wurde der Lichtbogen zwischen Eisen- und Kohlenelektroden benutzt.

Zur Bestrahlung der Lösungen mit monochromatischem Licht wurde ein lichtstarker Quarzspektrograph (1 : 2) konstruiert. Bei der Arbeit im äußersten Ultraviolett (1935 bis 1850 Å) wurde ein großes Flußspatprisma benutzt.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden in Glasküvetten getan, die an einer Seite mit einer Quarz- oder Flußspatplatte abgeschlossen waren. Diese Küvetten wurden an der Stelle der photographischen Platte angeordnet.

Die Lösungen wurden vor der Bestrahlung durchgekocht, um den gelösten Sauerstoff zu entfernen und die Entwicklung von Ozon zu vermeiden; Ozon entwickelt sich bekanntlich bei Bestrahlung von Sauerstoff mit ultraviolettem Licht* und hat auch die Fähigkeit, aus Jodsalzlösungen freies Jod zu entwickeln.

Die unter Einwirkung des Funkens in der Luft sich entwickelnden Gase wurden dadurch unschädlich gemacht, daß die Küvette abgeschlossen war. Wasserstoffsuperoxyd kann sich in Wasser auch in Abwesenheit von absorbiertem Sauerstoff bei sehr langer Bestrahlung (einige 10 oder 100 Stunden) von Wasser mit einem Quarzquecksilberbogen entwickeln nach dem Schema:

$$2\,H_2O \rightleftarrows H_2O_2 + H_2$$**

Bei Wirkung von H_2O_2 auf Jodsalzlösungen kann J_2 frei werden. Durchgeführte Kontrollversuche haben gezeigt, daß bei Bestrahlung von frisch durchgekochtem Wasser mit verschiedenen Funken bis zu 4 Stunden lang kein O_3 und H_2O_2 festzustellen war (gemäß Verdrängung von Jod aus KJ).

Von Jodsalzlösungen wurden wässerige n/2 Lösungen von **CsJ**, **KJ** und **NaJ** untersucht. Bei NaJ wurden auch die Konzentrationen n/10 und n/50 benutzt. Bei Bestrahlung von durchgekochten Salzlösungen mit unzerlegtem Licht der Al-, Zn- und Cd-Funken wird J_2 frei, welches nach Bestrahlung mit Stärkekleister aufgedeckt wurde. Zusatz von Kleister in die Küvette beeinflußt die Erscheinung nicht merklich. Wird die Küvette

* Siehe A. Coehn und G. Jung, Photochemie, Handb. d. wissensch. u. angew. Photographie III, 101, 1929.

** M. Kernbaum, C. R. **149**, 273, 1929.

mit Gelatine verdeckt, welche Strahlen mit der Wellenlänge unter 2500 Å nicht durchläßt, so wird der Effekt beträchtlich geschwächt. Bei Bestrahlung der Lösungen mit dem Kohle- oder Eisenbogen durch eine dünne Glasplatte, welche bis zu etwa 3200 Å durchlässig ist, wird J_2 nicht ausgeschieden (bei Bestrahlung bis zu 3 Stunden).

Hieraus ist ersichtlich, daß in Abwesenheit von Oxydationsmitteln freies J_2 bei Einwirkung von sichtbarer oder langwelliger ultravioletter Strahlung nicht entwickelt wird. Dies ist in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten*.

Zur genaueren Bestimmung des Spektralgebietes, welches die Ausscheidung von freiem Jod hervorruft, wurden die Küvetten mit einzelnen Spektrallinien bestrahlt.

Unabhängig vom Kation (Cs^+, K^+ oder Na^+) entwickelt sich freies Jod bei Bestrahlung mit den Linien: Al 1862 bis 1854; Al 1935; Al 1990, Zn 2026, Zn 2062, Zn 2102, Cd 2144, Cd 2195, Cd 2265, Cd 2313, Zn 2502; Zn 2558 und Cd 2573. Die Linien Cd 2747, Mg 2800 (eine Gruppe sehr intensiver Linien) wirken nicht. Mit der Linie 2747 wurde zehnmal länger bestrahlt als mit der Linie 2573, doch war keine Ausscheidung von Jod zu bemerken, trotzdem die Linie 2747 intensiver ist als die Linie 2573**.

Die Bestrahlung mit dem Eisenbogen hat endlich für die Grenze des Photoeffektes 2700 Å ergeben. Es ist möglich, daß die Anwendung von empfindlicheren Indikatoren diese Grenze etwas zu größeren Wellenlängen verschieben würde.

Die beobachtete Grenze des Photoeffektes fällt mit dem Anfang des Absorptionsstreifens vom J^--Ion zusammen, doch ist die genaue Zahl für die Elektronenaffinität des J-Atoms natürlich dem Absorptionsspektrum des J^- zu entnehmen.

Bei Anwendung verschiedener Konzentrationen (n/2, n/10, n/50) ist eine Verschiebung der Photoeffektgrenze nicht zu erkennen, doch steigt die benötigte Bestrahlungsdauer mit zunehmender Verdünnung. Die nächstliegende Voraussetzung ist, daß das dem Jodion entrissene Elektron vom Kation aufgefangen wird und auf diese Weise ein neutrales Alkalimetallatom gebildet wird. In der Tat wurde in allen Fällen der Ausscheidung

---

* J. Plotnikow, Lehrbuch der allgemeinen Photochemie, S. 388, 1920. Die Ausscheidung von Jod aus Jodsalzlösungen bei Einwirkung von unzerlegtem Licht eines Al-Funkens hat W. Ross beobachtet (Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 786, 1906).

** A. Pflüger, Ann. d. Phys. **13**, 890, 1904.

von freiem Halogen stets eine Steigerung der Ionenkonzentration OH^- beobachtet.

Versuche mit wässeriger **KBr**-Lösung wurden mit derselben Anordnung ausgeführt. Untersucht wurde n/2 Lösung. Die Aufdeckung des freien Broms geschah mikrochemisch in Tropfen der Reaktive auf Glasplatten.

Bei Bestrahlung mit Al- und Zn-Funken (Dauer 0,5 Stunden) wurde freies Brom mit Hilfe der Reaktion auf KJ, auch mit Hilfe von Benzidin festgestellt.

Bei Bestrahlung mit dem Eisen- oder Kohlebogen durch eine 1 mm dicke Glasplatte (bis 3200 Å durchlässig) war kein Brom zu beobachten.

Weiter wurde die Spektralgrenze festgestellt, von welcher an Br_2 frei wird. Die Funkenlinien Al 1854 bis 1862; Zn 2062, 2102; Cd 2195, 2265 scheiden Brom aus, die Cd-Linien jedoch schon viel schwächer als die anderen hier genannten.

Dies wird dadurch erklärt, daß ihr Absorptionskoeffizient entsprechend kleiner ist*.

Trotzdem die Linie Cd 2313 (mit den Linien 2307, 2321 und 2329) intensiver ist als die Linie 2265, war bei 4 Stunden langer Bestrahlung mit dieser Linie keine Ausscheidung von Brom zu erkennen. Versuche mit den Linien Zn 2502, 2558, Cd 2573 und Mg-Liniengruppe 2803 bis 2791, sowie mit dem Fe-Bogen und mit einem bis zu 2500 Å durchlässigen Gelatinefilter fielen negativ aus. Die Grenze des Photoeffektes vom Br-Ion liegt offenbar zwischen 2265 und 2313 Å; die Anwendung von empfindlicheren Methoden würde vielleicht diese Grenze ein wenig nach größeren Wellenlängen verschieben. Diese Grenze trifft, wie auch beim J^-, mit dem Anfang der Absorption des Br^- zusammen.

Endlich wurde n/2 Lösung von **KCl** untersucht. Bei Bestrahlung mit unzerlegtem Licht eines Zn-Funkens (aktive Linien: 2026, 2062, 2102, 2139) im Laufe von 4 Stunden war kein freies Cl_2 zu beobachten. Auch die Bestrahlung mit unzerlegtem Licht eines Al-Funkens (intensive Linien 1862 bis 1854) führte zu keinem Resultat. Dabei mußte auf die Bestrahlung mit einzelnen Spektrallinien verzichtet werden. Das negative Resultat wird begreiflich, wenn man das Absorptionsspektrum des Cl^--Ions betrachtet. Alle Zn- und Al-Linien liegen im abfallenden Teil des Absorptionsspektrums, dessen Maximum bei 1810 Å ist.

Hieraus kann nur geschlossen werden, daß die Grenze des Photoeffektes von Cl^- im Vergleich mit dem Br^- nach kürzeren Wellenlängen verschoben ist.

* J. Franck und G. Scheibe, l. c.

Vorläufige Versuche mit Alkohollösungen von NaJ und KJ (in Methanol und Äthanol) haben gezeigt, daß bei Bestrahlung dieser Lösungen mit unzerlegtem Licht von Al-, Zn- und Cd-Funken auch Jod frei wird. Dies ist wohl auch als Photoeffekt an J^--Ionen aufzufassen, da Alkohollösungen von NaJ und KJ Ionenabsorptionsspektren aufweisen.

Eine Normallösung von CdJ_2 in Äthanol enthält hauptsächlich nichtdissoziierte Moleküle*.

Bei Bestrahlung mit unzerlegtem Licht der Al- und Cd-Funken wird auch freies Jod beobachtet. Dies ist wohl der photolytischen Dissoziation der Moleküle CdJ_2 zu verdanken.

Weitere Versuche sollen die Einzelheiten dieser Prozesse aufklären.

Zum Schluß möchte ich dem Direktor des Staatlichen Optischen Instituts, Herrn Prof. D. Roshdestwensky für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank sagen.

Leningrad, Staatliches Optisches Institut, März 1930.

* G. Scheibe, ZS. f. Elektrochem. **34**, 497, 1928.

Einiges über die Zustandsgleichung fester Körper bei höheren Temperaturen und über die Größe $\gamma = \left(\frac{dp}{dt}\right)_v \times \frac{v}{R}$.

Von **J. J. van Laar** in Clarens.

(Eingegangen am 18. März 1930.)

In den nachfolgenden Zeilen wird nochmals darauf hingewiesen, daß die rationelle Gestalt der Zustandsgleichung für feste Körper bei höheren Temperaturen $p + \frac{a}{v^2} - \frac{\lambda/v}{v-b} = \frac{RT}{v-b}$ ist, und daß $\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \alpha : \sigma$, somit $= \frac{R}{v-b}$ wird, folglich $\gamma = \frac{\alpha}{\sigma} \times \frac{v}{R} = \frac{v}{v-b}$. In einer großen Tabelle findet man dann die Werte von γ für eine große Anzahl von Elementen angegeben.

I.

In einem Aufsatz* vom Jahre 1925 wurde von mir betont, daß bei relativ hohen Temperaturen die Zustandsgleichung fester Körper die nämliche allgemeine Gestalt besitzt, welche auch für den flüssigen Zustand gilt, nämlich

$$p + A = p + \frac{a}{v^2} - \frac{\lambda/v}{v-b} = \frac{RT}{v-b}, \tag{1}$$

und daß eine etwaige Korrektion, wegen beginnender Entartung, in Gliedern mit Θ^2/T^2, Θ^4/T^4 neben $RT/(v-b)$ zum Ausdruck kommt.

Die allgemeine Virialgleichung

$$pv + \frac{a}{v} - \frac{\lambda}{v-b} - RT\frac{b}{v-b} = \frac{2}{3}L = RT,$$

wo a/v das sogenannte Anziehungsvirial, λ/v das (neu hinzugekommene) statische, $RTb/(v-b)$ das (alte) dynamische Abstoßungsvirial und $L = \frac{1}{2}Nmu^2$ die kinetische Energie der Moleküle ist, kann man nämlich auch auf feste Körper anwenden, wenn man nur darauf achtet, daß a, λ und b jetzt mittlere Werte vorstellen, wenn die Eigenschaften des festen Körpers nicht nach allen Richtungen gleich sind. Auch L bleibt

* Versl. K. Akad. Wet. Amsterdam **34**, 1303—1320, 1925, erste einer Reihe von vier Aufsätzen über diesen Gegenstand. II erschien ebenda **35**, 159—176, 1925, III in **35**, 403—417, 1926 und IV in **36**, 311—328, 1927. Englische Übersetzung in Proc. Amsterdam **29**, 95—112, 1925, 497—514, 1926, 683—698, 1926, **30**, 383—400, 1927.

unverändert, da im zweiten Glied obiger Virialgleichung nur die kinetische, nicht die potentielle Energie zur Geltung kommt, so daß

$$L = \tfrac{1}{2} E_t = \tfrac{3}{2} RT$$

bleibt, und somit $\frac{2}{3} L$ wiederum $= RT$ wird (Entartungskorrektion noch ausgeschlossen).

Auch das dynamische Abstoßungsvirial kann man wiederum durch $RTb/(v-b)$ darstellen, da es theoretisch nicht verschieden ist, ob die Moleküle, wie bei Flüssigkeiten, in fortwährend wechselnden krummlinigen Bahnen von Stoß zu Stoß sich fortbewegen — oder, wie bei festen Körpern, in geschlossenen Bahnen um Gleichgewichtsstellen, in welchen Bahnen sie zufolge der zurückwerfenden Kräfte fortwährend ihre Richtung ändern, so daß man das ebensogut als Stoß (nur auf etwas größerem Abstand) auffassen kann. Durch die Nenner $v-b$ wird jetzt das Abstoßungsvirial bei $p = \infty$ auch bei festen Körpern gehörig unendlich, was bei den gewöhnlich angenommenen Ausdrücken mit $b : v^{n-1}$ nicht der Fall ist. Die Virialgleichung wird demnach:

$$pv + \frac{a}{v} - \frac{\lambda}{v-b} = RT\left(1 + \frac{b}{v-b}\right) = RT\,\frac{v}{v-b},$$

so daß die Zustandsgleichung wiederum die bekannte van der Waalssche Form (1) annimmt, wobei freilich b noch — wie bei Flüssigkeiten, doch in viel geringerem Maße — von v abhängig sein kann.

Ich habe im zitierten Aufsatz bewiesen, daß eine solche einfache Zustandsgleichung mit großer Genauigkeit unter anderem die Zusammendrückbarkeit und ihre Abhängigkeit von T und p, z. B. beim Kupfer, darstellt. Bei den gewöhnlichen Formen der Zustandsgleichung fester Körper, z. B. bei der von Grüneisen*, nämlich

$$p + \frac{a}{v^2} - \frac{b}{v^n} = \varphi\,\frac{E_t}{v},$$

wo φ zufolge eines unvollständigen Ausdrucks für die freie Energie usw. (siehe weiter unten § III) von n abhängig sein würde, bekommt man bei endlichen Werten von T bei $p = \infty$ die falsche Gleichung $\infty =$ endlich, weil der Faktor $\varphi = \dfrac{3n-1}{6}$ nicht unendlich wird.

II.

Daß eine Zustandsgleichung niemals aus rein thermodynamischen Beziehungen hergeleitet werden kann, weil für die Berechnung z. B. der

* E. Grüneisen, Zustand des festen Körpers. Sonderdruck aus dem Handbuch der Physik X. Berlin, J. Springer. Vgl. u. a. S. 27, Gleichung (36).

darin vorkommenden Energie E, oder der freien Energie $E - TS$, eine Zustandsgleichung (speziell was die Volumenfunktionen betrifft) schon notwendig ist, werden wir jetzt zeigen.

An erster Stelle setzen wir die Temperatur so hoch voraus, daß $E_t = 3RT$, also ohne Korrektionsglieder wegen beginnender Entartung, geschrieben werden kann. Da nun $E = E_t + P$ ist, wo P die potentielle Energie ist $\left(\text{z. B.} = -\frac{a}{v} + \frac{a_0}{v_0} + \text{usw.}\right)$, so folgt aus der bekannten Beziehung

$$\left(\frac{dE}{dv}\right)_t = T\left(\frac{dp}{dt}\right)_v - p$$

sogleich, da $3RT$ von v unabhängig ist:

$$0 + \left(\frac{dP}{dv}\right)_t = T^2 \frac{d}{dt}\left(\frac{p}{T}\right)_v.$$

Mit $\left(\frac{dP}{dv}\right)_t = A$ $\left(\text{z. B.} = \frac{a}{v^2} + \text{usw.}\right)$ wird demnach [beachte die Integrationskonstante $Rf(v)$]

$$\frac{p}{T} = \int \frac{A}{T^2} dT = -\frac{A}{T} + Rf(v),$$

folglich

$$p + A = RTf(v) = \tfrac{1}{3} E_t f(v). \qquad (2)$$

Daß hierin $f(v) = \frac{1}{v-b}$ $\left(\text{oder} = \frac{3\varphi}{v}\right)$ ist, und $A = \frac{a}{v^2} - \frac{\lambda}{v(v-b)}$ $\left(\text{oder } \frac{a}{v^2} - \frac{b}{v^n}\right)$, geht aus nichts hervor. Die Thermodynamik belehrt uns hierüber nicht; die Zustandsgleichung soll somit aus ganz anderen (rein kinetischen) Gründen hergeleitet werden müssen.

Wie steht die Sache nun, wenn — an zweiter Stelle — E_t nicht mehr $= 3RT$ ist, sondern noch (von v abhängige) Korrektionsglieder neben RT enthält? Alsdann bekommt man (siehe oben)

$$\left(\frac{dE_t}{dv}\right)_t + A = T^2 \frac{d}{dt}\left(\frac{p}{T}\right)_v,$$

so daß jetzt

$$\frac{p}{T} = \int \frac{1}{T^2}\left(\frac{dE_t}{dv}\right)_t dt - \frac{A}{T} + Rf(v)$$

wird. [Beachte wiederum die Integrationskonstante $Rf(v)$!]. Somit bekommen wir den ganz allgemein für jeden Wert von E_t gültigen Ausdruck

$$p + A = RTf(v) + T\int \frac{1}{T^2}\left(\frac{dE_t}{dv}\right)_t dt. \qquad (3)$$

Nun geht bekanntlich bei höheren Temperaturen aus dem Debyeschen Ausdruck

$$E_t = \frac{9RT}{x_m^3}\int_0^{x_m}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^x-1}\right)x^3\,dx \quad \left(x_m = \frac{\Theta}{T},\ \text{wo } \Theta = \beta\nu_m = \frac{h}{k}\nu_m \text{ ist}\right)$$

hervor:

$$E_t = \frac{9RT}{x_m^3}\int_0^{x_m}\left(x^2 + B_1\frac{x^4}{2!} - B_2\frac{x^6}{4!}+\cdots\right)dx,$$

weil bei geringen Werten von x

$$\frac{x}{e^x-1} = -\frac{1}{2}x + \frac{1}{2}x\frac{e^x+1}{e^x-1} = -\frac{1}{2}x + \left[1 + B_1\frac{x^2}{2!} - B_2\frac{x^4}{4!}+\cdots\right]$$

ist, wo B_1, B_2 usw. die Bernouillischen Koeffizienten sind. Weiter verschwindet unter dem Integralzeichen $\frac{1}{2}x^3\,dx$ gegen $-\frac{1}{2}x^3\,dx$ der Reihenentwicklung. Wir bekommen nunmehr:

$$E_t = \frac{9RT}{x_m^3}\left[\frac{1}{3}x_m^3 + \frac{1}{5}B_1\frac{x_m^5}{2!} - \frac{1}{7}B_2\frac{x_m^7}{4!}+\cdots\right],$$

oder

$$E_t = 3RT\left(1 + \frac{3}{5}B_1\frac{x_m^2}{2!} - \frac{3}{7}B_2\frac{x_m^4}{4!}+\cdots\right).$$

Mit $B_1 = \frac{1}{6}$, $B_2 = \frac{1}{30}$ wird dieses also $\left(x_m = \frac{\Theta}{T}\right)$:

$$E_t = 3RT\left(1 + \frac{1}{20}\frac{\Theta^2}{T^2} - \frac{1}{1680}\frac{\Theta^4}{T^4}\cdots\right).$$

Beschränken wir uns auf das erste Korrektionsglied, so wird schließlich nach Debye bei höheren Temperaturen:

$$E_t = 3RT\left(1 + \frac{1}{20}\frac{\Theta^2}{T^2}\right), \tag{4}$$

wo jetzt einer beginnenden Degeneration Rechnung getragen ist.

Die Größe Θ ist die sogenannte „charakteristische" Temperatur, gegeben durch

$$\Theta = C v^{1/6}\sigma^{-1/2} \qquad \left(\sigma = -\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dp}\right)_t\right),$$

so daß Θ eine Funktion von v ist und (durch σ) auch noch eine Temperaturfunktion.

Unsere Gleichung (3) wird jetzt:

$$p + A = RTf(v) + T\int\frac{1}{T^2}\cdot\frac{3}{10}\frac{R\Theta}{T}\left(\frac{d\Theta}{dv}\right)_t dt,$$

oder

$$p + A = RT\left[f(v) + \frac{3}{10}\int \frac{\Theta}{T^3}\left(\frac{d\Theta}{dv}\right)_t dt\right].$$

Setzen wir nun $f(v) = 1:(v-b)$ (siehe oben), so bekommt man

$$p + A = \frac{RT}{v-b}\left[1 + \frac{3}{10}\frac{v-b}{v}\int \frac{\Theta^2}{T^3}\cdot\frac{v}{\Theta}\left(\frac{d\Theta}{dv}\right)_t dt\right], \qquad (5)$$

was also vom Ausdruck $\frac{3n-1}{6}\frac{E_t}{v} = \frac{3n-1}{2}\frac{RT}{v}\left(1 + \frac{1}{20}\frac{\Theta^2}{T^2}\right)$ sehr verschieden ist. Der Faktor neben $\frac{RT}{v-b}\left(\text{oder}\ \frac{RT}{v}\right)$ ist niemals mit E_t (oder einige Male E_t) identisch!

Nun ist (t = konst.)

$$\frac{d\log\Theta}{dv} = \frac{1}{6}\frac{1}{v} - \frac{1}{2}\frac{1}{\sigma}\frac{d\sigma}{dv} = \frac{1}{v}\left(\frac{1}{6} - \frac{1}{2}\frac{v}{\sigma}\frac{d\sigma}{dv}\right) = \frac{1}{v}\left(\frac{1}{6} - \frac{1}{2}\sigma'\right),$$

wenn wir die Größe $\frac{v}{\sigma}\frac{d\sigma}{dv}$ (ein Zahlenwert) durch σ' bezeichnen. Es kann somit auch geschrieben werden:

$$p + A = \frac{RT}{v-b}\left[1 + \frac{1}{20}\frac{v-b}{v}\int \frac{\Theta^2}{T^3}\left(1 - 3\sigma'\right)dt\right]. \qquad (5a)$$

Hierin sind also Θ und σ' noch (schwache) Funktionen von T. Wird jedoch in erster Annäherung diese Temperaturabhängigkeit vernachlässigt, so bekommen wir nach Integration:

$$p + A \sim \frac{RT}{v-b}\left[1 - \frac{1}{40}\frac{v-b}{v}\frac{\Theta^2}{T^2}\left(1 - 3\sigma'\right)\right]. \qquad (5b)$$

Wie man sieht, ist in der Zustandsgleichung die Abweichung von $\frac{RT}{v-b}$, zufolge der geringen Werte von $\frac{v-b}{v}$ und $\frac{\Theta^2}{T^2}$, sehr klein; viel geringer als die Abweichung von E_t selber von $3RT$.

III.

Der von Grüneisen u. a. gemachte Fehler steckt offenbar teilweise darin, daß seine Gleichung (18) für $F = E - TS$ auf S. 21 l. c. nicht vollständig ist. Außer der potentiellen Energie P sollte er nämlich noch ein Glied mit $-RT\log(v-b)$ (oder $-RT\log v$) hinzugefügt haben müssen. Denn aus

$$E = f_1(T, v) + P; \qquad S = f_2(T, v) + R\log(v-b) + S_0$$

geht hervor:

$$F = E - TS = f(T, v) + P - RT\log(v-b) - TS_0.$$

Deshalb folgt aus der benutzten Gleichung $-p = \left(\frac{dF}{dv}\right)_t$:

$$-p = RTz + \left(\frac{dP}{dv}\right)_t - \frac{RT}{v-b},$$

da $f(T, v) = 3RT\varphi\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ durch Θ noch von v abhängig ist, und somit $\left(\frac{df(T, v)}{dv}\right)_t = \frac{RT}{v}z$ gesetzt werden kann, wo z also noch eine Funktion von v und T ist. Mit $\left(\frac{dP}{dv}\right)_t = A$ wird also:

$$p + A = \frac{RT}{v-b}\left[1 + \frac{v-b}{v}z\right],$$

in Übereinstimmung mit unserer obigen Gleichung (5), welche jedoch — wie wir schon oben sahen — von der Grüneisenschen mit $\frac{3n-1}{6}E_t$ sehr verschieden ist.

Wie die Sache sich bei sehr niedrigen Temperaturen verhält, wenn in E_t und in der Zustandsgleichung RT durch BT^4 bzw. $B'T^4$ ersetzt werden soll, kann man in meinen in § I zitierten Aufsätzen (speziell II) nachlesen, wo alle vorkommenden Fälle ausführlich behandelt sind. Nur will ich noch wiederholen, daß aus der allgemeinen thermodynamischen Beziehung $\left(d\psi$ bedeutet $\left(\frac{d\psi}{dt}\right)_v dt + \left(\frac{d\psi}{dv}\right)_t dv\right)$

$$dE = k\,dT + d\left[\int_{\infty}^{v}\left(T\left(\frac{dp}{dt}\right)_v - p\right)dv\right],$$

wo $k = C_{v=\infty}$, E berechnet werden kann, wenn die Zustandsgleichung gegeben ist. Nimmt man dafür bei Flüssigkeiten z. B. $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ an (a und b konstant vorausgesetzt), so wird $T\left(\frac{dp}{dt}\right)_v - p = \frac{a}{v^2}$, folglich $\int_{\infty}^{v}\frac{a}{v^2}dv = -\frac{a}{v}$, so daß

$$dE = k\,dT + d\left(-\frac{a}{v}\right)$$

wird, und somit

$$E = kT - \frac{a}{v} + \frac{a_0}{v_0},$$

wo die Integrationskonstante a_0/v_0 die potentielle Energie ist bei $v = \infty$. Und ähnlich bei festen Körpern, wo noch ein Glied mit λ hinzukommt. Ebenso folgt aus

$$dS = \frac{k}{T} dT + d\left[\int \left(\frac{dp}{dt}\right)_v dv\right]$$

mit $\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{R}{v-b}$ nach der nämlichen Zustandsgleichung:

$$dS = k\, d\log T + R\, d\log(v-b),$$

also

$$S = k \log T + R \log(v-b) + S_0.$$

Und wir ersehen, daß, solange im zweiten Glied der Zustandsgleichung $RT:(v-b)$ oder (wie bei Grüneisen u. a.) $RT:v$ vorkommt, im S notwendig ein Glied mit $RT\log(v-b)$, bzw. $R\log v$ vorkommen muß. Und man bemerkt die fatale Tatsache, daß zur richtigen Bestimmung von $F = E - TS$ eine Zustandsgleichung (was die Volumenfunktionen betrifft) erforderlich ist, und daß man also nach Benutzung der Beziehung $-p = \left(\frac{dF}{dv}\right)_t$ die gebrauchte Zustandsgleichung einfach zurückfindet!

IV.

Wenn wir nun in der Folge das geringe Korrektionsglied mit Θ^3/T^3 vernachlässigen, so wird die Zustandsgleichung durch (1), nämlich

$$p + A = \frac{RT}{v-b},$$

auch bei festen Körpern dargestellt, wobei nochmals betont wird, daß (siehe § II) der Nenner $v-b$ nicht thermodynamisch, sondern rein kinetisch gerechtfertigt werden kann.

Nun ist allgemein:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = -\left(\frac{dv}{dt}\right)_p : \left(\frac{dv}{dp}\right)_t = \frac{1}{v}\frac{dv}{dt} : -\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dp}\right)_t = \frac{\alpha}{\sigma}.$$

Und da nach obiger Zustandsgleichung auch $\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{R}{v-b}$ ist, so wird

$$\frac{\alpha}{\sigma} = \frac{v}{v-b}\frac{R}{v} = \gamma\frac{R}{v},$$

so daß man γ berechnen kann aus

$$\gamma = \frac{\alpha}{\sigma} \cdot v : R. \tag{6}$$

Nach Grüneisen würde (siehe § I)

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{\varphi}{v}\left(\frac{dE_t}{dt}\right)_v = \varphi \cdot \frac{c_v}{v}$$

sein, folglich mit $c_v = 3R$ (bei höheren Temperaturen):

$$\varphi = \frac{\alpha}{\sigma} \cdot v : 3R,$$

so daß der Koeffizient $\varphi = (3n - 1) : 6$, wenn n der Exponent des Abstoßungsgesetzes ist, $= {}^1/_3\gamma$ wird.

Wie wir jedoch aus den folgenden Tabellen sehen werden, sind die Werte von γ keineswegs konstant, sondern bewegen sich (bei der gewöhnlichen Temperatur) bei den verschiedenen Metallen (ohne daß Energieentartung vorhanden ist) zwischen 2,5 (bis 3) (Sb, Bi, Te) und 8 (bis 9) (Os, Ir, Pt, Au, Pb). Es würde also wohl sehr merkwürdig sein, wenn nach Grüneisen $\varphi = (3n - 1) : 6 = {}^1/_3\gamma$ zwischen 0,83 (bis 1) und 2,67 (bis 3) variieren würde, d. h. der Abstoßungsexponent n zwischen ungefähr 2 und 6! Bei den drei erstgenannten Metallen würden also die abstoßenden Kräfte bei Volumenzunahme nach v^{-2} (also in identischer Weise wie die anziehenden Kräfte, so daß $\frac{a}{v^2} - \frac{b}{v^2}$ sich in einem Gliede $\frac{a'}{v^2}$ vereinigen ließ!) abnehmen, aber bei Pt und Au nach v^{-6}; die Absurdität eines derartigen Verhaltens springt in die Augen.

Nach unserer Interpretation jedoch wäre $\gamma = v : (v - b)$ zwischen 2,5 und 9 gelegen, was auf eine größere oder kleinere Bewegungsfreiheit der Atome hindeutet; es ist doch wohl sehr wahrscheinlich, daß dieselbe bei den Alkalimetallen ($\gamma = 3{,}5$) viel größer ist als bei Platin ($\gamma = 8$). Ist doch auch die Zusammendrückbarkeit σ bei der ersteren Gruppe sehr viel größer ($10^{12}\sigma = 9$ bis 71, vgl. die Tabelle in § V) als bei der Platingruppe ($10^{12}\sigma = 0{,}27$ bis 0,37!).

Man wird es vielleicht befremdlich finden, daß das Verhältnis $(v - b) : v$ so viel größer ist (${}^1/_3$ bis ${}^1/_9$) als (${}^1/_{14}$ ungefähr) bei gewöhnlichen Flüssigkeiten in der Nähe ihres Schmelzpunktes. Aber man bedenke daß das b bei Flüssigkeiten nicht $=$ etwa zweimal das wirkliche Volumen m der Atome ist, sondern immer $> 2m$. Und da bei festen Körpern die Volumenveränderlichkeit von b viel geringer ist als bei Flüssigkeiten, so kann man bei festen Körpern wohl $b \sim 2m$, also $\sim b_0$ annehmen, wodurch $v - b_0$ viel größer wird als $v - b$ bei Flüssigkeiten. So findet man z. B. beim flüssigen Kupfer aus der Dampfdruckgleichung

nep. $\log p = -\frac{A}{T} + C$ für $A = \frac{a/v_0}{R}$ den Wert 56480 („Zustandsgleichung" S. 317 und 364; K. Akad. Wet. l. c.). Und da D_0 (extrapol.) $\sim 9{,}153$ ist und $D_{1083^0} = 8{,}40$, so ist beim Schmelzpunkt (1083° C) $\frac{a/v}{R} = 51\,830$, und also $\frac{a/v}{RT} = 38{,}2$ ($T = 1083 + 273$). Nach der Zustandsgleichung ($p \sim 0$) $\frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b}$ ist $\frac{a/v}{RT} = \frac{v}{v-b}$, so daß beim Schmelzpunkt des Kupfers $\frac{v}{v-b}$ (flüssig) sogar $= 38{,}2$ ist. Nun folgt aus der bekannten Volumenabhängigkeit von b, nämlich (Zustandsgleichung S. 78)

$$b = \frac{b_\infty}{1 + \frac{b_\infty - b_0}{v}} = \frac{b_\infty}{1 + \varphi/v},$$

daß $\frac{v-b_0}{v-b} = 1 + \varphi/v$ ist. Denn $v - b = v\left(1 - \frac{b_\infty/v}{1 + (b_\infty - b_0)/v}\right)$ $= v\,\frac{1 - b_0/v}{1 + \varphi/v} = \frac{v - b_0}{1 + \varphi/v}$. Wir haben demnach:

$$\frac{v}{v-b_0} = \frac{38{,}2}{1 + \varphi/v} = \frac{38{,}2}{6} = 6{,}2 \ (1083^0),$$

da φ/v, welches bei gewöhnlichen Flüssigkeiten in der Nähe von 3 bis 4 liegt, bei geschmolzenen Metallen mit so hoher kritischer Temperatur wenigstens $= 5$ sein wird. Und da beim festen Kupfer gefunden wird $\frac{v}{v-b_0} = 5{,}7$, so ersieht man, daß der Unterschied nicht mehr bedeutend ist.

V.

Und jetzt möge die Tabelle für die Berechnung der Größen γ bei sehr vielen Metallen folgen. Alle Angaben gelten für gewöhnliche Temperaturen; die σ'-Werte nach Bridgman für 30° C. Um σ' in cm²/kg auf σ in cm²/Dyn umzurechnen, soll mit $1{,}02 \cdot 10^{-6}$ multipliziert werden. Für R ist $83{,}17 \cdot 10^6$ in Erg/g · mol gesetzt, während $v = M : D$ in cm³/g · mol ausgedrückt ist.

VI.

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß $\gamma = v : (v - b)$ sogar bis 2,5 hinab geht (Sb, S, Te) und andererseits bis 9 (Au) ansteigen kann. Es würde gewiß interessant sein, von vielen in folgender Tabelle noch un-

	M	D	v	$10^6\,\alpha$	$10^6\,\alpha'$	$10^{12}\,\sigma$	$10^{-6}\,\frac{\alpha}{\sigma}$	$10^{-6}\,\frac{\alpha}{\sigma}\cdot v$	Ibid: $R=\gamma$	
Li . .	6,94	0,534	13,00	180	8,692	8,866	20,30	264	3,17	γ im Mittel
Na . .	23,00	0,971	23,69	216	15,62	15,93	13,56	321	3,86	
K . .	39,10	0,862	45,36	249	35,65	36,36	6,85	311	3,73	**3,5**
Rb . .	85,45	1,522	56,14	269	52	53,0	5,06	284	3,42	
Cs . .	132,8	1,87	71,02	291	70	71,4	4,08	289	3,48	
Be . .	9,01	1,84	4,90	—	0,855	0,872	—	—	—	
Mg . .	24,32	1,74	14,0	78,2	2,960	3,019	25,9	363	4,36	
Ca . .	40,07	1,55	25,9	75	5,697	5,811	12,9	334	4,02	4,2?
Sr . .	87,63	2,54	34,5	—	8,187	8,351	—	—	—	
Ba . .	137,4	3,6	38,2	—	10,19	10,39	—	—	—	
La . .	138,9	6,1	22,8	—	3,513	3,583	—	—	—	
Ce . .	140,2	6,8	20,6	—	4,563	4,654	—	—	—	?
Pr . .	140,9	6,5	21,8	—	3,38	3,45	—	—	—	
Ti . .	48,1	4,5	10,7	—	0,797	0,813	—	—	—	
Zr . .	91,2	6,53	14,0	18,9	1,097?	1,119?	16,9?	236?	2,84?	?
Hf . .	178,6	13,08	13,65	—	0,901	0,919	—	—	—	
Th . .	231,1	11.00	21,0	—	1,818	1,854	—	—	—	
V . .	51,6	5,6	9,1	—	0,609	0,621	—	—	—	
Nb . .	93,5	8,3	11,3	—	0,570	0,581	—	—	—	5,2?
Ta . .	181,5	16,6	10,9	19,6	0,479	0,489	40,1	435	5,23	
Cr . .	52,0	6,7	7,8	25,2	0,519	0,529	47,6	370	4,44	
Mo . .	96,0	10,11	9,5	15,03	0,347	0,354	42,5	463	4,96	**4,7**
W . .	184,0	19,1	9,6	13,32	0,318	0,324	41,1	396	4,76	
U . .	238,2	18,7	12,7	—	0,966	0,985	—	—	—	
Mn . .	54,93	7,3	7,5	65	0,791	0,807	80,5	606	7,28	7,3?
Fe . .	55,84	7,9	7,1	38	0,587	0,599	63,4	450	5,41	
Co . .	58,94	8,8	6,7	37,1	0,539	0,550	67,4	452	5,43	**5,6**
Ni . .	58,68	8,8	6,7	39,6	0,529	0,540	73,3	489	5,88	
Ru . .	101,7	12,3	8,3	28,9	—	—	—	—	—	
Rh . .	102,9	12,1	8,5	25,5	0,372	0,379	67,3	572	6,88	**7,1**
Pd . .	106,7	11,5	9,3	35,6	0,528	0,539	66,0	613	7,37	
Os . .	190,9	22,5	8,5	19,7	—	—	—	—	—	
Ir . .	193,1	22,4	8,6	19,7	0,268	0,273	72,3	623	7,49	**7,7**
Pt . .	195,2	21,4	9,1	26,55	0,360	0,367	72,3	660	7,93	
Cu . .	63,57	8,93	7,12	48,69	0,719	0,733	66,4	473	5,67	
Ag . .	107,88	10,50	10,27	59,04	0,987	1,007	58,6	602	7,24	**7,3**
Au . .	197,2	19,3	10,22	42,93	0,577	0,589	72,9	745	8,96	
Zn . .	65,37	7,1	9,21	82,6*	*1,687	*1,721	48,6	442	5,32	
Cd . .	112,4	8,6	13,01	92,9?*†	*2,201	*2,245	<41,4	<538	< 6,47	5,5
Hg . .	200,6	14,2	14,14	± 123	4,00	4,08	30,2	426	5,13	
B . .	10,82	1,73	6,25	—	<0,55	<0,56	—	—	—	
Al . .	26,97	2,70	10,0	71,25?	1,343	1,370	52,0?	520?	6,2?	
Ga . .	69,72	5,9	11,8	54,9	<2	<2	<27,5	>324	> 3,9	5,2
In . .	114,8	7,25	15,8	74,25	2,65	2,7	27,5	435	5,22	
Tl . .	204,4	11,85	17,25	90,63	3,42	3,49	26,0	448	5,39	

	M	D	v	$10^6\,\alpha$	$10^6\,\sigma'$	$10^{12}\,\sigma$	$10^{-6}\,\frac{\alpha}{\sigma}$	$10^{-6}\,\frac{\alpha}{\sigma}\cdot v$	Ibid. $R=\gamma$	
$C_{Diam.}$	12,00	3,51	3,42	—	0,167	0,170	—	—	—	
Si . .	28,06	2,34	12,0	7,47	—	—	—	—	—	
Ge . .	72,5	5,46	13,3	—	1,378	1,406	—	—	—	7,1?
$Sn_{weiß}$	118,7	7,30	16,26	61,4*	1,876*	1,914*	32,1	522	6,27	
Pb . .	207,2	11,34	18,3	87,9	2,373	2,420	36,3	664	7,98	
P_{rot} .	31,027	2,20	14,1	—	5,35	5,46	—	—	—	
As . .	74,96	5,72	13,1	—	—	—	—	—	—	
Sb . .	121,77	6,67	18,26	31,48*	2,699*	2,753*	11,43	209	2,51	2,8?
Bi . .	209,0	9,80	21,33	34,68*	2,917*	2,975*	11,66	249	2,99	
$S_{rhomb.}$	32,064	2,07	$15{,}\bar{5}$	$\pm$ 190	14,15	14,43	13,2	204	2,46	
Se_{rot} .	79,2	4,47	17,7	113,8	—	—	—	—	—	2,5
Te . .	127,5	6,20	20,6	52,8*	5,082*	5,184*	10,2	210	2,52	
J . .	126,932	4,94	25,7	83,7?	7,4?	7,5?	11,2?	287?	3,4?	3,4?

* Die mit einem Sternchen versehenen Ziffern sind Mittelwerte, nämlich $\frac{1}{3}$ ($\parallel + 2\perp$).
† Grüneisen, wahrscheinlich zu hoch.

ausgefüllt gebliebenen Metallen den Wert von γ zu kennen, aber dafür müssen viel mehr Ausdehnungskoeffizienten bekannt sein. Von Be, Sr, Ba, Sc, Y, La Ce, Pr, Ti, Hf, Th, V, Nb, U, B, $C_{Diam.}$, Ge, P_{rot}, As ist kein einziger Wert in den Landolt-Börnsteinschen Tabellen zu finden. Auch nicht in anderen Tabellen (Tables Annuelles z. B.). Die „Critical Tables" sind mir nicht zugänglich, da ich in der Schweiz wohne. Sogar von wohlbekannten Elementen, wie Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel [38,7 bis 40,5, Bur. of Stand. (20^0—100^0)], Cadmium, festes Quecksilber, Aluminium, Schwefel, Jod, sind die Werte von α nicht genau bekannt.

Dagegen sind — dank den wichtigen Arbeiten von Bridgman† (und den älteren von Richards u. a.) — sehr viele Zusammendrückbarkeitskoeffizienten bekannt. Auch will ich diesem Gelehrten noch persönlich danken für die vielen wertvollen Daten, welche er mir brieflich gegeben hat. Es fehlen jetzt nur noch Ru, Os, Ga, In, Si, As, Se und J.

Wenn wir jetzt die Resultate unserer Rechnungen noch einmal in der gewöhnlichen Anordnung des periodischen Systems unterbringen, so bekommen wir die nachfolgende Übersicht††.

† Proc. Amer. Acad. **58**, 165—242, 1923 (30 Metalle); **59**, 109—115, 1923; **60**, 305—383, 385—421, 1925 (besonders wichtig); **62**, 207—226, 1927; **63**, 347—350, 1928; **64**, 51—73, 1929. Auch sind hierin viele neu bestimmte Ausdehnungskoeffizienten zu finden.

†† Keiner der hier tabellierten Werte für γ bedarf einer etwaigen Korrektion wegen Entartung (wenn $c_v < 6$ wird) wie das mit B oder C der Fall sein würde.

Werte von $\gamma = \frac{v}{v-b}$.

Li	Be									B	C			
3,2	—									—	—			
Na	Mg									Al	Si	P	S	
3,9	4,4									6,2?	—	—	2,5	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe, Co, Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	
3,7	4,0	—	—	—	4,4	7,3?	5,6	5,7	5,3	3,9?	—	—	—	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru, Rh, Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	S
3,4	—	—	2,8?	—	5,0	—	7,1	7,2	6?	5,2	6,3	2,5	2,5	3,4?
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	—	Os, Ir, Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
3,5	—	—	—	5,2	4,8	—	7,7	9,0	5,1	5,4	8,0	3,0		
			Th		U		7,1		5,5		7,1	2,8		
			4,0											

Hierbei sind deutlich zwei Maxima zu erkennen: eines für die 8- (bzw. 7- und 1-) wertige Mn-Fe-Cu-Gruppe (im Mittel 7,1) und eines für die 4-wertige Sn-Pb-Gruppe, welche also auch in dieser Hinsicht erheblich abweicht von der ebenfalls 4-wertigen Ti-Gruppe, wo im Gegenteil sehr niedrige Werte ($Zr = \pm 3$) vorzukommen scheinen. Die niedrigsten Werte (bis 2,5) findet man rechts von der C-Gruppe, bei den Metalloiden also; auch Wismut mit $\gamma = 3$ gehört dazu.

Es ist einleuchtend, daß hier die Größen a, λ und b der Zustandsgleichung maßgebend sind. Die Größe a kann berechnet werden aus der Dampfspannungsgleichung des flüssigen Metalls, da $a_{fest} = a_{flüssig}$ angenommen werden kann. Weiter geht aus der Zustandsgleichung

$$p + \frac{a}{v^2} - \frac{\lambda}{v(v-b)} = \frac{RT}{v-b}, \quad \text{oder} \quad p + \frac{a}{v^2} = \frac{\lambda + RTv}{v(v-b)}$$

mit $p \sim 0$ hervor:

$$\frac{\lambda + RTv}{a} = \frac{v-b}{v} = \frac{1}{\gamma},$$

woraus also λ berechnet werden kann, wenn γ aus α und σ bekannt ist (siehe § IV und V). Hierbei wird das Glied RTv bei gewöhnlichen Temperaturen fast immer sehr gering sein gegenüber λ, so daß angenähert $\lambda = a/\gamma$ gesetzt werden kann. Schließlich ist auch b bekannt aus

$$\frac{b}{v} = 1 - \frac{1}{\gamma}.$$

Für Kupfer findet man z. B. aus a/v_0: $R = 56\,480$ (siehe § IV) mit $R = 1:273{,}1$ (in „normalen" Einheiten) $a/v_0 = 206{,}8$; somit wird mit $v_0 = (63{,}57 : 9{,}153) : 22416 = 6{,}945 : 22\,416 = 3{,}098 \cdot 10^{-4}$ (ebenfalls in normalen Einheiten; $D_0 = 9{,}153$ extrapol.) $10^4\, a = 640{,}7$, oder $10^2 \sqrt{a} = 25{,}3$.

Wir finden also mit $\gamma = 5{,}7$ $10^4 (\lambda + RTv) = 640{,}7 : 5{,}7 = 112{,}4$. Und da RTv bei 20^0 C $= (293 : 273) \cdot (7{,}12 : 22416) = 1{,}073 \cdot 3{,}176 \cdot 10^{-4} = 3{,}41 \cdot 10^{-4}$ ist, so wird $10^4\, \lambda = 112{,}4 - 3{,}4$, d. h. $10^4\, \lambda = 109{,}0$.

Und schließlich wird $b : v = 1 - 1/5{,}7 = 0{,}824$, somit $10^4\, b = 2{,}62$ ($10^4\, v = 3{,}18$).

In dieser Weise kann man für die verschiedenen Metalle eine Tabelle der verschiedenen a-, λ- und b-Werte berechnen*, und alsdann werden daraus die Werte von $v(D)$, α, σ, γ für jedes Metall hervorgehen, und die gefundenen Gesetzmäßigkeiten in einem neuen Licht erscheinen.

Tavel bei Clarens (Schweiz), 1929—1930.

Nachträgliche Bemerkung. In einem sehr interessanten Artikel von Magnus und Holzmann über die spezifische Wärme von Ta, Wo und Be [Ann. d. Phys. (5) **3**, 585, 1929] ersehe ich, daß der lineare Ausdehnungskoeffizient des Berylliums $= 1{,}6 \cdot 10^{-6}$ ist (Bur. of Stand. Techn. Neues Bull., Sept. 1927, Nr. 125, S. 2), somit der kubische $= 4{,}8 \cdot 10^{-6}$.

Dieser Wert scheint mir jedoch etwa achtmal zu klein zu sein. Mit Beachtung des Umstandes, daß bei 20 bis 30^0 C $c_v = \pm 3{,}8$ ist, statt ± 6, würde nämlich der „normale" Ausdehnungskoeffizient $4{,}8 \cdot 10^{-6} \cdot 1{,}6 = 7{,}68 \cdot 10^{-6}$ sein. Und da $v = 0{,}872 \cdot 10^{-12}$ ist, so würde $\alpha : \sigma = 8{,}81 \cdot 10^6$ sein; d. h. $\frac{\alpha}{\sigma} \cdot v =$ ibid. $\cdot\, 4{,}9 = 43{,}2 \cdot 10^6$, also $\frac{\alpha}{\sigma} \cdot \frac{v}{R} = 43{,}2 \cdot 10^6 : 83{,}17 \cdot 10^6 = 0{,}52$, statt etwa 4, wie erwartet werden kann. (Mg 4,4, Ca 4,0; siehe die große Tabelle.) Vielleicht ist α nur in einer einzigen kristallographischen Richtung gemessen; man weiß (wie beim Tellurium), daß alsdann α sogar negativ sein kann, während doch der Mittelwert der drei Hauptrichtungen einen normalen Wert bekommt.

* Vgl. Zustandsgleichung S. 193 (b_k), 200 ($\sqrt{a_k}$), 210 ($\sqrt{A_k}$ der Metalle), 311—326 ($\sqrt{A_k}$ der Metalle).

Zur Frage über die magnetischen Momente der Atomkerne.

Von **J. Dorfman** in Leningrad.

(Eingegangen am 18. März 1930.)

Es wird an Hand rein magnetischer Ergebnisse gezeigt, daß Atome, deren Kerne 2, 3, 4, 5, 6, 7 Elektronen enthalten, keinen meßbaren Kernparamagnetismus aufweisen, daß also, falls diese Kerne irgendein magnetisches Moment haben, dies doch sicher viel kleiner als ein Bohrsches Magneton sein soll. Die Spinmomente der Elektronen kommen also in den Kernen nicht zum Ausdruck. Es werden drei Erklärungsmöglichkeiten für diese Tatsache vorgeschlagen.

Da nach den Anschauungen der modernen Physik die Atomkerne aus Protonen und Elektronen bestehen sollen, scheint es wohl berechtigt zu fragen, ob Atomkerne magnetische Momente von der Größenordnung eines Bohrschen Magnetons (M_B) haben können. Spektroskopische Daten zeigten bisher, daß nur magnetische Momente von der Größenordnung $1/1830\, M_B$ in den Kernen gefunden werden. Diese Ergebnisse sind von Jackson*, Goudsmit und Back**, Heitler***, Schüler**** und Fermi† diskutiert worden, wobei Heitler zuerst die Meinung geäußert hatte, daß das Elektron im Kern kein Spinmoment hat. Dieser Befund ist verhängnisvoll für die ganze künftige Theorie der Atomkerne geworden, und deshalb scheint es uns wichtig, ihn auch auf einem anderen Wege zu prüfen. Es muß nämlich doch der Umstand in Betracht gezogen werden, daß diese Folgerungen bisher aus äußerst verwickelten Ergebnissen über die Hyperfeinstruktur der Spektrallinien gezogen worden sind und daß sie meistens an schwere Atome mit komplizierten Kernen geknüpft sind. Es besteht aber die Möglichkeit, diese Frage an leichten Atomen, wo die Anzahl der Kernelektronen klein ist, auf Grund rein magnetischer Daten ganz eindeutig zu lösen. Taylor†† hatte versucht, die Frage über das magnetische Moment des Li-Kernes mit Hilfe der Stern-Gerlachschen Methode zu lösen. Er konnte zeigen, daß es wahrscheinlich kleiner als $\frac{1}{3} M_B$ ist. Aber diese Methode ist sehr kompliziert.

---

* D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. London **121**, 432, 1928.
** S. Goudsmit und E. Back, ZS. f. Phys. **47**, 174, 1928.
*** W. Heitler und G. Herzberg, Die Naturwissensch. **17**, 673, 1929.
**** H. Schüler und H. Brück, ZS. f. Phys. **58**, 735, 1929.
† E. Fermi, Nature **125**, 16, 1930, Nr. 3140.
†† J. B. Taylor, ZS. f. Phys. **52**, 846, 1929.

Um das magnetische Moment der Kerne zu entdecken, müssen wir eo ipso solche Atomgebilde studieren, wo die äußeren Elektronen des Atoms kein Moment aufweisen. Mit anderen Worten, wir suchen nach solchen Atomen oder Atomzuständen, bei denen die peripheren Elektronen sicher einen Diamagnetismus aufweisen. Wir schreiben dann den peripheren Elektronen eine diamagnetische Suszeptibilität (pro Mol) χ_e und den Kernen eine unbekannte Suszeptibilität χ_i zu. Dann ist $\chi = \chi_e + \chi_i$.

Wir gehen jetzt in folgender Weise vor: Wir berechnen χ_i für den Fall, daß der Kern ein Moment von 1 M_B haben soll (dabei nehmen wir an, daß die Atome entweder als Atome im Gas oder als Ionen in der Lösung studiert werden, daß also χ_i dem Curieschen Gesetz folgt). Wir erhalten (0° C)

$$\chi_i = +\,1{,}1 \cdot 10^{-3}.$$

Jetzt berechnen wir χ_e auf Grund unserer Kenntnisse der Suszeptibilität der Edelgase. Auf diese Weise gelangen wir zum χ für den Fall I, wenn $\chi_i = +\,1{,}1 \cdot 10^{-3}$, und den Fall II, wenn $\chi_i = 0$. Dann vergleichen wir die beiden berechneten χ-Werte mit den direkt experimetell gewonnenen.

Wir beginnen mit dem Li und nehmen es in der Form eines Ions im Lithiumchlorid in der Lösung. Offenbar muß dann

$$\chi_{Li\,Cl} = \chi^{+}_{Li} + \chi_{\overline{Cl}}; \quad \chi^{+}_{Li} = \chi_{e\,Li^{+}} + \chi_{i\,Li^{+}}; \quad \chi_{\overline{Cl}} = \chi_{e\,\overline{Cl}} + \chi_{i\,\overline{Cl}}$$

sein. Sowohl $\chi_{e\,Li^{+}}$ wie $\chi_{e\,\overline{Cl}}$ lassen sich berechnen auf Grund der empirischen Daten für

$$\chi_{He} = -\ 1{,}88 \cdot 10^{-6} \text{ (Hector und Wills*)},$$
$$\chi_{Ne} = -\ 6{,}7\ \cdot 10^{-6} \quad \text{„ \quad „ \quad „}$$
$$\chi_{Ar} = -\ 18{,}1\ \cdot 10^{-6} \quad \text{„ \quad „ \quad „}$$

Wir ziehen dabei in Betracht, daß der Diamagnetismus einer Elektronenbahn dem Quadrat des Radiusvektors proportional, also dem Quadrat der effektiven Kernladung umgekehrt proportional sein soll. Wir betrachten das $\overline{Cl}$-Ion wie ein Gebilde, welches in sich ein Ne-Gebilde enthält, umkleidet noch von einer äußeren Elektronenschale mit acht Elektronen. Ebenso aufgebaut ist auch das Ar-Atom (aber mit entsprechend anderen effektiven Kernladungen).

Also ist

$$\chi_{e\,Li^{+}} = \chi_{He}\left(\tfrac{2}{3}\right)^2 = \underline{-\,0{,}84 \cdot 10^{-6}},$$

$$\chi_{Ar} = \chi_{Ne}\left(\tfrac{10}{18}\right)^2 + \chi_8$$

(wo χ_8 die Suszeptibilität der äußeren Achterschale bezeichnet).

$$\underline{\chi_{e\,\overline{Cl}} = \chi_{Ne}\left(\tfrac{10}{17}\right)^2 + \chi_8\left(\tfrac{8}{7}\right)^2} = \chi_{Ne}\left(\tfrac{10}{17}\right)^2 + \left[\chi_{Ar} - \chi_{Ne}\left(\tfrac{10}{18}\right)^2\right]\left(\tfrac{8}{7}\right)^2 = \underline{-\,23{,}24 \cdot 10^{-6}}.$$

* L. Hector und A. P. Wills, Phys. Rev. **24**, 418, 1924.

Obgleich diese Rechnungsmethode* nur als angenähert gelten kann, scheint sie doch ganz plausible Werte zu ergeben. Zur Prüfung dieser Methode haben wir in derselben Weise χ_{KCl} und χ_{NaCl} berechnet (für $\chi_i = 0$). Es ergibt sich:

$-\chi_{KCl} \cdot 10^6$		$-\chi_{NaCl} \cdot 10^6$	
berechnet	gemessen	berechnet	gemessen
37,7	38,45 (Pascal**)	28,7	29,55 (Pascal**)
	39,6 (Hocart***)		31,3 (Hocart***)

Diese gute Übereinstimmung zeigt zugleich, daß für K^+, Cl^-, Na^+ χ_i tatsächlich beinahe Null ist. Das von uns berechnete $\chi_{\overline{Cl}}$ entspricht also der Wirklichkeit und darf für die Untersuchung von LiCl verwendet werden.

Beim LiCl können wir noch die Möglichkeit betrachten, daß das eine Isotop Li_6 (das andere ist Li_7), welches immer in einer Menge von etwa 6% zugegen ist, paramagnetisch ist. Das Taylorsche Resultat bezieht sich auf das Li_7 allein.

Wir erhalten:

$\chi_{LiCl} \cdot 10^6$ gemessen (Pascal**)	$\chi_{LiCl} \cdot 10^6$ berechnet mit $\chi_i = 0$	$\chi_{LiCl} \cdot 10^6$ berechnet für den Fall, daß beide Isotope ein Moment (1 M_B) haben	$\chi_{LiCl} \cdot 10^6$ berechnet für den Fall, daß nur Li_6 ein Moment hat
$-24{,}3$	$-24{,}05$	$+11{,}76 \cdot 10^3$	$+43{,}72$

Wir sehen ganz deutlich, daß weder Li_7, noch Li_6 ein magnetisches Moment von der Größenordnung 1 M_B hat. Dies Resultat ist besonders merkwürdig, da doch Li_7 vier Kernelektronen, Li_6 drei Kernelektronen haben soll. Wir wissen aber aus den Kopplungsgesetzen der peripheren Elektronen, daß eine ungerade Elektronenzahl in den meisten Fällen ein magnetisches Moment von der Größe eines 1 M_B hat.

Das höchste empirische Moment, welches noch dem Li_6 zugeschrieben werden könnte, ist wahrscheinlich kleiner als ein Zehntel M_B. Wir sehen also hier an einem der einfachsten Kerne des periodischen Systems die Ungültigkeit der üblichen Kopplungsgesetze der Elektronen innerhalb des Kernes.

Dasselbe gilt z. B. für das Be^{++}, welches fünf Elektronen im Kern haben soll und also einen sehr starken Paramagnetismus aufweisen müßte:

* B. Cabrera, Journ. de physique (6) **6**, 241, 1925.
** P. Pascal, C. R. **158**, 37, 1914.
*** R. Hocart, C. R. **188**, 1151, 1929.

es ist diamagnetisch von derselben Größenordnung wie Li^+, wie man es erwarten sollte, falls $\chi_i = 0$ ist. Ebenso ist C diamagnetisch, welches sechs Elektronen haben muß. Stickstoff, dessen Kern sieben Elektronen haben soll, verhält sich diamagnetisch in allen Fällen, wo sein äußeres Elektronengebäude „abgeschlossen" ist. Da diese Elemente keine Isotope haben, darf man eindeutig behaupten, daß ihre Kerne höchstens noch vielleicht ein Moment von $^1/_{30}\,M_B$ haben könnten. Dieser letzte Wert wird einfach durch die Genauigkeit der Messungen bestimmt.

Fügen wir diesem Befund noch die Tatsache hinzu, daß das He-Atom auch diamagnetisch ist, so können wir jetzt behaupten, daß auch zwei Elektronen im Kern kein Moment von der Größenordnung von $^1/_{30}\,M_B$ bilden.

Wir kommen also zu folgendem eindeutigen Resultat: Atomkerne, die 2, 3, 4, 5, 6, 7 Elektronen enthalten sollen, haben kein magnetisches Moment von der Größenordnung $1\,M_B$. Ist ihnen überhaupt noch irgendein magnetisches Moment zuzuschreiben, so muß dieses sicher kleiner als $^1/_{10}\,M_B$ sein.

Dies Resultat stimmt mit den spektroskopischen Daten vollständig überein.

Es wäre noch zu prüfen, ob nicht vielleicht radioaktive Substanzen, in deren Kernen schwach gebundene Elektronen vermutet werden könnten, ein Spinmoment aufweisen. P. Curie* hat seinerzeit die Suszeptibilität des sehr reinen $RaCl_2$ gemessen und fand es stark paramagnetisch. Nun sollten aber sowohl Ra^{++} als auch Cl^{--} hier diamagnetisch sein (Edelgaskonfiguration). Vielleicht hängt dieser Paramagnetismus damit zusammen, daß ein Teil der Substanz durch die eigene Strahlung chemisch zersetzt wird, daß also etwas metallisches Ra zugegen ist (welches wahrscheinlich paramagnetisch ist). Vielleicht war das Präparat doch nicht genügend rein. Allerdings müßte das Vorhandensein eines großen magnetischen Moments im Ra-Kern sein Spektrum sehr stark beeinflussen, was, soweit ich weiß, bisher nicht beobachtet worden ist. Jedenfalls wäre es sehr wünschenswert, die magnetischen Eigenschaften äußerst reiner Präparate der Radiumhaloide wieder genau zu prüfen.

Sehen wir aber von diesem einzigen Falle ab, so dürfen wir jetzt endgültig behaupten, daß die Atomkerne niemals ein magnetisches Moment von der Größenordnung eines M_B aufweisen. Nur deshalb ist es auch bisher möglich gewesen, die Atome aus peripheren

* P. Curie und C. Chéneveau, Journ. de phys. (4) **2**, 796, 1903.

Elektronen allein und punktförmigen Kernen aufzubauen und ihre Spektra sogar (wenigstens in erster Näherung) zu berechnen (Bohr, Pauli, Hund, Fermi u. a.), ohne die unzähligen Elektronen in den Kernen irgendwie in Betracht zu ziehen.

Man kann drei Erklärungsmöglichkeiten dafür vorschlagen:

1. Entweder sind die Spins der Kernelektronen immer irgendwie gegenseitig kompensiert. Dies wäre z. B. möglich, falls die Elektronen in den Kernen durch gegenseitige magnetische Kräfte (wie seinerzeit J. Frenkel* vermutet hatte) zusammengehalten sein sollten. Da die magnetischen Anziehungskräfte zwischen den Elektronenspins auf den winzigen Entfernungen im Kern die elektrischen Abstoßungskräfte weit übertreffen müssen, ist vielleicht diese Annahme besonders plausibel.

2. Oder die Elektronen verlieren ihren Spin, sobald sie in den Kern eintreten, wie es W. Heitler behauptet.

3. Oder es sind in den Atomkernen überhaupt keine Elektronen vorhanden. D. Ivanenko und V. Ambarzumian versuchen jetzt eine analoge Erklärungsmöglichkeit im Anschluß an die neue Diracsche Hypothese durchzuführen**.

Die künftige Theorie der Atomkerne wird jedenfalls zunächst diese prinzipielle Schwierigkeit zu überwinden haben. Es schien mir wichtig, die empirische Grundlage festzulegen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Laboratorium, Februar 1930.

---

* J. Frenkel, ZS. f. Phys. **50**, 234, 1928, Nr. 3/4.

** D. Iwanenko und V. Ambarzumian, C. R. **190**, 582, 1930.

(235. Mitteilung des Research Laboratory of Physical Chemistry, Massachusetts Institute of Technology.)

Eine neue Zustandsgleichung für Flüssigkeiten.

V. Werte der Konstanten für 14 Gase in Amagatschen und Berliner Einheiten.

Von **James A. Beattie** und **Oscar C. Bridgeman** in Cambridge, Mass. (U. S. A.).

(Eingegangen am 8. Februar 1930.)

Die Werte für die Konstanten der Beattie-Bridgemanschen Zustandsgleichung werden für 14 Gase gegeben, ferner eine Zusammenstellung der Genauigkeit, mit der die Gleichung die Kompressibilitäten der Gase darstellt. Schließlich wird auf die Behandlung der thermodynamischen Eigenschaften von Gasen und Gasmischungen mit Hilfe dieser Zustandsgleichung eingegangen.

Die Untersuchungen von Kamerlingh Onnes und seinen Mitarbeitern an der Universität Leiden und von Holborn, Schultze und Otto an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin haben eine große Menge von Daten für die Kompressibilität von Gasen, die sich über ein großes Temperaturgebiet und bis zu relativ hohen Dichten erstrecken, geliefert. Diese beiden Forschergruppen haben ihre Ergebnisse in der Form empirischer Reihenentwicklungen für je eine Isotherme zusammengefaßt:

$$pV = A + B/V + C/V^2 + D/V^4 + \cdots \quad \text{(Leiden)},$$

$$pV = a + bp + cp^2 + dp^4 \quad \text{(Berlin)},$$

in denen A und a gleich RT gesetzt und jeder der übrigen Parameter als empirische Temperaturfunktion ausgedrückt werden kann. Neuerlich haben wir eine neue Zustandsgleichung für Flüssigkeiten vorgeschlagen*, die genau die Druck-Volumen-Temperaturdaten für Gase wiedergibt und die sich zur Auswertung thermodynamischer Eigenschaften eignet. Die neue Zustandsgleichung lautet:

$$p = \frac{RT(1-\varepsilon)}{V^2}[V+B] - \frac{A}{V^2}$$

mit

$$A = A_0(1 - a/V),$$

$$B = B_0(1 - b/V),$$

$$\varepsilon = c/VT^3,$$

* J. A. Beattie und O. C. Bridgeman, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 1665, 1927; **50**, 3133, 1928.

wo R die ideale Gaskonstante bedeutet und A_0, a, B_0 b und c Konstanten für jedes Gas sind.

Für diese Zustandsgleichung ist eine theoretische Grundlage gegeben* und für die zehn Gase Helium, Neon, Argon, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Luft, Methan, Kohlendioxyd und Äthyläther die Konstanten von den Verfassern* ausgewertet worden, während Gillespie** dies für Äthylen und Beattie und Lawrence*** für Ammoniak getan haben. In jedem Falle sind die aus der Gleichung berechneten Drucke mit den ausgeglichenen Werten, die für gleichmäßig voneinander entfernt liegende Dichtewerte von jeder gemessenen Isotherme abgelesen werden, verglichen. Versuchsweise sind Werte für die Konstanten der Gleichung für Kohlenoxyd und Stickoxydul auf Grund der Langmuirschen**** Isosterentheorie gegeben worden; sie führen zu dem Schluß, daß die Konstanten dieser Gase, auf das Mol berechnet, ungefähr dieselben wie für Stickstoff bzw. Kohlendioxyd sein müssen. Berechnungen† des Gewichtes eines Normalliters haben diesen Schluß bestätigt.

Die Werte für die Zustandsgleichungskonstanten dieser 14 Gase sind in Tabelle 1 in Atmosphären, Litern pro Mol und absoluten Graden angegeben. In den Tabellen 2 und 3 folgen die Konstantenwerte in Amagatschen und Berliner Einheiten. Für die Umrechnung in die Werte der Tabellen 2 und 3 sind die „Normalvolumina", d. h. das Volumen bei 0° C und einer Atmosphäre und das Volumen bei 0° C und 1 m Quecksilber aus der Zustandsgleichung berechnet. In einigen wenigen Fällen ist die letzte Stelle der in Tabelle 2 und 3 gegebenen Werte um eine Einheit verändert, damit die in jedem der drei Einheitensysteme berechneten Drucke so eng wie möglich miteinander übereinstimmen.

Da ein ausführlicher Vergleich der beobachteten und berechneten Werte für die zwölf Gase schon an anderer Stelle†† gegeben ist, bringt Tabelle 4 nur eine Zusammenfassung. In der zweiten und dritten Spalte stehen die mittleren Abweichungen in Atmosphären und in Prozenten zwischen berechnetem und beobachtetem Druck über das vollständige Temperaturbereich und bis zu einer Dichte von 5 Mol pro Liter, was einer

---

* J. A. Beattie und O. C. Bridgeman, Proc. Amer. Acad. **63**, 229, 1928.

** L. J. Gillespie, Journ. phys. chem. **33**, 354, 1929.

*** J. A. Beattie und C. K. Lawrence, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 6, 1930.

**** I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 868, 1543, 1919.

† J. A. Beattie und O. C. Bridgeman, ebenda **50**, 3151, 1928.

†† Vgl. Anm. *, **, ***.

Tabelle 1. Werte der Konstanten in der Beattie-Bridgemanschen Zustandsgleichung.

$$p = \frac{RT(1-\varepsilon)}{V^2}[V+B] - \frac{A}{V^2},$$

$$A = A_0\left(1-\frac{a}{V}\right), \quad B = B_0\left(1-\frac{b}{V}\right), \quad \varepsilon = \frac{c}{VT^3}.$$

Einheiten: Druck in normalen Atmosphären; Volumen in Litern pro Mol; Temperatur in absoluten Graden (T^0 abs. $= t^0$ C + 273,13).

Gas	R	A_0	a	B_0	b	$10^{-4}c$	Molekulargewicht
He . . .	0,082 06	0,0216	0,059 84	0,014 00	0,0	0,0040	4
Ne . . .	0,082 06	0,2125	0,021 96	0,020 60	0,0	0,101	20,2
A	0,082 06	1,2907	0,023 28	0,039 31	0,0	5,99	39,91
H_2 . . .	0,082 06	0,1975	− 0,005 06	0,020 96	− 0,043 59	0,0504	2,0154
N_2 . . .	0,082 06	1,3445	0,026 17	0,050 46	− 0,006 91	4,20	28,016
N_2* . . .	0,082 06	1,1440	0,017 88	0,043 14	− 0,016 08	5,60	28,016
O_2 . . .	0,082 06	1,4911	0,025 62	0,046 24	0,004 208	4,80	32
Luft . . .	0,082 06	1,3012	0,019 31	0,046 11	− 0,011 01	4,34	28,964
CO_2 . . .	0,082 06	5,0065	0,071 32	0,104 76	0,072 35	66,00	44,000
CH_4 . .	0,082 06	2,2769	0,018 55	0,055 87	− 0,015 87	12,83	16,0308
$(C_2H_5)_2O$	0,082 06	31,278	0,124 26	0,454 46	0,119 54	33,33	74,077
C_2H_4 . .	0,082 06	6,1520	0,049 64	0,121 56	0,035 97	22,68	28,0308
NH_3 . .	0,082 06	2,3930	0,170 31	0,034 15	0,191 12	476,87	17,0311
CO** . .	0,082 06	1,3445	0,026 17	0,050 46	− 0,006 91	4,20	28,000
N_2O** .	0,082 06	5,0065	0,071 32	0,104 76	0,072 35	66,00	44,016

Tabelle 2. Werte der Konstanten in der Beattie-Bridgemanschen Zustandsgleichung in Amagatschen Einheiten.

Einheiten: Druck in normalen Atmosphären. Als Einheit ist das Volumen jeder gegebenen Menge bei 0° C und 1 Atm. gewählt. Temperatur in absoluten Graden (T^0 abs. $= t^0$ C + 273,13).

Gas	$10^3 R$	$10^3 A_0$	$10^3 a$	$10^3 B_0$	$10^3 b$	$10^{-3}c$	Molekulargewicht
He	3,659 13	0,0429	2,668	0,6243	0,0	0,001 78	4
Ne	3,659 45	0,4226	0,979	0,9187	0,0	0,045 0	20,2
A	3,664 72	2,5743	1,040	1,7555	0,0	2,675	39,91
H_2	3,659 28	0,3927	− 0,226	0,9347	− 1,944	0,022 5	2,0154
N_2	3,663 14	2,6792	1,168	2,2525	− 0,308	1,875	28,016
N_2* . . .	3,662 99	2,2795	0,798	1,9257	− 0,718	2,500	28,016
O_2	3,664 96	2,9742	1,144	2,0652	0,188	2,144	32
Luft . . .	3,663 55	2,5935	0,862	2,0585	− 0,492	1,938	28,964
CO_2 . . .	3,686 23	10,1028	3,204	4,7059	3,250	29,648	44,000
CH_4 . . .	3,669 78	4,5538	0,830	2,4985	− 0,710	5,738	16,0308
C_2H_4 . . .	3,688 40	12,4288	2,2312	5,4638	1,6168	10,194	28,0308
NH_3 . . .	3,712 74	4,8986	7,706	1,5451	8,647	215,76	17,0311
CO** . .	3,663 14	2,6792	1,168	2,2525	− 0,308	1,875	28,000
N_2O** . .	3,686 23	10,1028	3,204	4,7059	3,250	29,648	44,016

* Konstantenwerte für die Daten von Smith und Taylor.

** Die Werte der Konstanten für CO und N_2O sind denen für N_2 bzw. CO_2 gleichgesetzt worden. Siehe Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 3151, 1928.

Tabelle 3. Werte der Konstanten in der Beattie-Bridgemanschen Zustandsgleichung in Berliner Einheiten.

Einheiten: Druck in Meter Quecksilber. Als Einheit ist das Volumen jeder gegebenen Menge bei 0° C und 1 m Hg gewählt. Temperatur in absoluten Graden ($T°$ abs. $= t°$ C $+ 273{,}13$).

Gas	$10^3 R$	$10^3 A_0$	$10^3 a$	$10^3 B_0$	$10^3 b$	$10^{-3} c$	Molekulargewicht
He	3,658 46	0,0565	3,510	0,8213	0,0	0,002 35	4
Ne	3,658 88	0,5559	1,288	1,2086	0,0	0,059 3	20,2
A	3,665 82	3,3891	1,368	2,3106	0,0	3,521	39,91
H_2	3,658 65	0,5166	− 0,297	1,2296	− 2,557	0,029 6	2,0154
N_2	3,663 73	3,5264	1,537	2,9643	− 0,406	2,467	28,016
N_2* . . .	3,663 53	3,0002	1,050	2,5341	− 0,945	3,290	28,016
O_2	3,666 12	3,9160	1,506	2,7181	0,247	2,822	32
Luft . . .	3,664 27	3,4138	1,1345	2,7092	− 0,647	2,550	28,964
CO_2 . . .	3,694 24	13,3508	4,2245	6,2055	4,286	39,095	44,000
CH_4 . . .	3,672 48	6,0004	1,092	3,2899	− 0,935	7,555	16,0308
C_2H_4 . . .	3,697 11	16,4310	2,9427	7,2062	2,1323	13,445	28,0308
NH_3 . . .	3,729 61	6,5042	10,185	2,0422	11,429	285,18	17,0311
CO** . .	3,663 73	3,5264	1,537	2,9643	− 0,406	2,467	28,000
N_2O** . .	3,694 24	13,3508	4,2245	6,2055	4,286	39,095	44,016

Tabelle 4. Zusammenfassung der Abweichungen zwischen berechneten und beobachteten Drucken für zwölf Gase.

Gas	Mittlere Abweichung bis zu $d = 5$ Mol pro Liter		Mittlere Abweichung über das gesamte Dichtegebiet		Größter Druck	Größte Dichte	Temperaturgebiet	Zahl der Beobachter	Zahl der Punkte
	Atm.	%	Atm.	%	Atm.	Mol/l	°C		
He	0,063	0,128	0,073	0,188	102	10	400 bis − 253	2	205
Ne	0,053	0,147	0,081	0,209	106	8,5	400 „ − 217	2	229
A	0,059	0,170	0,078	0,203	114	6	400 „ − 150	2	209
H_2	0,053	0,190	0,068	0,203	103	10	200 „ − 244	3	362
N_2	0,058	0,155	0,072	0,190	134	5,5	400 „ − 149	4	214
N_2*** . .	0,033	0,040	0,033	0,040	213	5	200 „ 0	1	50
O_2	0,025	0,069	0,051	0,115	103	9	100 „ − 117	2	137
Luft . . .	0,095	0,197	0,113	0,198	177	8	200 „ − 145	5	171
CO_2 . . .	0,079	0,144	0,128	0,203	111	5,5	100 „ 0	2	148
CH_4 . . .	0,039	0,048	0,045	0,049	243	6	200 „ 0	1	60
$(C_2H_5)_2O$.	—	—	0,023	0,076	90	2,7	325 „ 150	1	64
C_2H_4 . . .	0,19	0,37	0,24	0,36	243	7	200 „ 0	1	194
NH_3 . . .	—	—	0,029	0,100	130	2,9	325 „ − 35	2	188

Amagatschen Dichte von ungefähr 110 entspricht. In der vierten und fünften Spalte ist dasselbe für die gesamten untersuchten Temperatur-

* Konstantenwerte für die Daten von Smith und Taylor.

** Die Werte der Konstanten für CO und N_2O sind denen für N_2 bzw. CO_2 gleichgesetzt worden.

*** Abweichungen für die Daten von Smith und Taylor.

und Druckgebiete gegeben, die jeweils in den folgenden Spalten angegeben sind. Die beiden letzten Spalten bringen die Zahl der verschiedenen Forscher, deren Ergebnisse zusammengestellt sind, und die Anzahl der Punkte, an denen der Vergleich angestellt wurde.

Für die Berechnung der Konstanten der Gase und zu dem in Tabelle 4 gegebenen Vergleich wurden die Werte aller Experimentatoren bei jedem einzelnen Gas wenn möglich aufeinander bezogen, weil sich so wahrscheinlichere Werte für die Konstanten ergeben. Daher sind die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Drucken größer, als wenn eine besondere Gleichung für jeden Forscher benutzt worden wäre; denn die Übereinstimmung innerhalb der Daten eines Beobachters ist größer als die Übereinstimmung von zwei verschiedenen Reihen. Berechnungen haben gezeigt, daß in den meisten Fällen die in Tabelle 4 verzeichneten Abweichungen bei Benutzung einer besonderen Gleichung für die Messungen jedes Beobachters nur ungefähr die Hälfte betragen würden. Im ganzen kann man sagen, daß die Zustandsgleichung die Kompressibilität der Gase ungefähr ebenso genau darstellt, wie die Kompressibilitäten heute bekannt sind.

Die Zustandsgleichung läßt sich leicht in die Virialform

$$pV = RT + \beta/V + \gamma/V^2 + \delta/V^3$$

mit

$$\beta = RTB_0 - A_0 - Rc/T^2,$$
$$\gamma = -RTB_0 b + A_0 a - RB_0 c/T^2,$$
$$\delta = RB_0 bc/T^2$$

bringen. Diese Form eignet sich besonders für isotherme Untersuchungen und für die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften der Gase, bei denen Differentiation nach der Temperatur oder Differentiation oder Integration nach dem Volumen auftritt.

Außer für die genaue Wiedergabe der bekannten Kompressibilitäten hat sich die Zustandsgleichung in sehr befriedigender Weise zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften der Gase verwenden lassen. So stimmen die vermittelst der Zustandsgleichung berechneten Werte für den Joule-Thomson-Koeffizienten und die spezifische Wärme bei konstantem Druck von Luft* und Ammoniak** gut mit den Messungen von Roebuck*** (Luft) zwischen 0 und 280° C und bis zu 280 Atmosphären überein, und

* O. C. Bridgeman, Phys. Rev. **34**, 527, 1929.
** J. A. Beattie, Journ. Math. Phys. **9**, Nr. 1, 1930.
*** J. R. Roebuck, Proc. Amer. Acad. **60**, 537, 1925.

ziemlich gut mit denen von Osborne, Stimson, Sligh und Cragoe* (Ammoniak), die sich von — 30° bis + 150° C und bis zu 20 Atm. erstrecken. Für die spezifische Wärme C_p und den Joule-Thomson-Koeffizienten μ der Gase sind aus der Zustandsgleichung Näherungsgleichungen abgeleitet worden**, in denen diese Größen durch die unabhängigen Variablen p und T dargestellt werden; diese Beziehungen stellen die gemessenen Werte für C_p und μ für Luft und Ammoniak sehr befriedigend dar.

Da ferner alle Volumen- und Temperaturfunktionen in der Zustandsgleichung algebraischer Natur sind, lassen sich die allgemeinen thermodynamischen Gleichungen für Energie, Entropie und thermodynamische Potentiale der realen Gase integrieren***, wobei sich diese Größen als elementare Funktionen von Volumen, Temperatur, Zustandskonstanten und thermischen Daten ergeben.

Gasmischungen. Die Beattie-Bridgemansche Zustandsgleichung ist mit Hilfe einer einfachen Methode auf Gasmischungen angewendet worden****, die es gestattet, die Werte der Mischungsparameter aus den Konstanten für die reinen konstituierenden Gase und aus dem Mischungsverhältnis zu berechnen. Die Ergebnisse von Keyes und Burks† über die Kompressibilität von Stickstoff-Methanmischungen werden durch die Mischungsgleichung gut wiedergegeben. Die Messungen anderer Forscher über die Kompressibilität von Gasmischungen werden in einer demnächst erscheinenden Veröffentlichung behandelt werden. Gillespie†† hat gezeigt, daß die Volumenzunahme, die bei der Mischung von Gasen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur auftritt, bei isotherm abnehmendem Druck nicht gegen Null geht, sondern sich Werten nähert, die im wesentlichen mit den aus der Zustandsgleichung der Mischungen berechneten übereinstimmen. Untersucht wurden die Gemische Argon-Äthylen, Sauerstoff-Äthylen, Stickstoff-Methan und Wasserstoff-Stickstoff.

Unter Benutzung der Zustandsgleichung für Mischungen sind auch die allgemeinen thermodynamischen Gleichungen††† für die Energie, Entropie und die thermodynamischen Potentiale von Mischungen realer

---

* N. S. Osborne, H. F. Stimson, T. S. Sligh und C. S. Cragoe, Scient. Pap. Bur. of Stand. **20**, 65, 1925.

** J. A. Beattie, a) Phys. Rev. **34**, 1615, 1929; b) ebenda **35**, 643, 1930.

*** Derselbe, ebenda **32**, 699, 1928.

**** Derselbe, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 19, 1929.

† F. G. Keyes und [illegible] Burks, ebenda **50**, 1100, 1928.

†† L. J. Gillespie, Phys. Rev. **34**, 352, 1929.

††† Derselbe, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 305, 1925; **48**, 28, 1926; J. A. Beattie, Phys. Rev. **31**, 680, 1928.

Gase integriert worden*; sie liefern diese Größen in Abhängigkeit von Volumen, Temperatur, Zusammensetzung und der Zustandsgleichung und den thermischen Konstanten der reinen Gase.

Es ist somit unter Verwendung der Beattie-Bridgemanschen Zustandsgleichung möglich, alle thermodynamischen Eigenschaften von 14 Gasen und ihren Mischungen für ein großes Temperatur- und Dichtegebiet zu berechnen, vorausgesetzt, daß für diese reinen Gase über das gewünschte Temperaturgebiet Messungen für die spezifische Wärme bei niedrigen Drucken vorliegen.

Cambridge, Mass. (U. S. A.).

* J. A. Beattie, Phys. Rev. **32**, 691, 1928; L. J. Gillespie, ebenda **34**, 1605, 1929.

Bemerkung zur Theorie des Ferromagnetismus.

Von **Eduard Teller** in Leipzig.

(Eingegangen am 7. März 1930.)

Es wird bewiesen, daß in einem Atomgitter mit je einem Valenzelektron pro Atom der Zustand höchster Multiplizität der tiefste ist, wenn alle Austauschintegrale positiv sind, und der höchste ist, wenn sie alle negativ sind.

Es ist für Heisenbergs Theorie des Ferromagnetismus von Wichtigkeit, wie sich in einem Atomgitter mit je einem Valenzelektron pro Atom der Zustand höchster Multiplizität verhält. Es ist von Heisenberg folgender Satz vermutet worden: Wenn alle Austauschintegrale positiv sind, so ist der Zustand höchster Multiplizität der tiefste, wenn sie alle negativ sind, so ist er der höchste. Dabei wird immer vorausgesetzt, daß man die Rechnung nur bis zur ersten Näherung durchführt. Im folgenden will ich einen einfachen Beweis dieses Satzes geben.

Ich betrachte das Gitter bestehend aus N einfach geladenen Ionen und nehme N Elektronen, welche ich auf diese Ionen verteile. Es gibt dafür $N!$ Möglichkeiten. Wenn ich die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und die Wechselwirkung der Elektronen mit den fremden Ionen vernachlässige, gibt jede dieser Möglichkeiten eine Eigenfunktion, und es besteht eine $N!$-fache Entartung. Die ungestörten Eigenfunktionen ohne Spin bezeichne ich mit $\psi_1, \psi_2, \ldots \psi_{N!}$. Ich will im folgenden voraussetzen, daß sie reell sind. Will ich nun die Wechselwirkungen berücksichtigen, so spalten diese $N!$ Zustände auf, und ich bekomme die Änderung der Energie ΔE, indem ich die Säkulargleichung

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \Delta E, & a_{12}, \ldots a_{1k}, \ldots a_{1N!} \\ a_{21}, & a_{22} - \Delta E, \ldots a_{2k}, \ldots a_{2N!} \\ \vdots & \\ a_{i1} & \\ \vdots & \\ a_{N!1}, & a_{N!2}, \ldots \quad a_{N!N!} - \Delta E \end{vmatrix} = 0 \qquad (1)$$

auflöse. Dabei ist $a_{ik} = \int V \psi_i \psi_k$, wo V die Wechselwirkungsenergie ist. Es ist leicht einzusehen, daß a_{ik} immer klein ist, wenn nicht folgende

Voraussetzung zutrifft: ψ_i und ψ_h unterscheiden sich nur darin, daß zwei Elektronen den Platz getauscht haben*. Wir wollen in erster Näherung alle a_{ih}, welche dieser Bedingung nicht genügen, gleich Null setzen. Nach einer Bemerkung von Herrn Dr. Bloch läßt sich übrigens der Satz leicht auf den Austausch dreier Elektronen ausdehnen. Das zum Dreieraustausch gehörige Integral muß dann das umgekehrte Vorzeichen haben, wie das zum Zweieraustausch gehörige. Auf den Austausch von vier oder mehr Elektronen läßt sich der Satz nicht verallgemeinern.

Es sei nun der $N!$-dimensionale Vektor $x_1, x_2, \ldots x_{N!}$ eine Lösung der Säkulardeterminante. Dann ist

$$x_i(\Delta E - a_{ii}) = \sum_{h=1}^{N!}{}' x_h a_{ih}. \tag{2}$$

Der Strich bei der Summation deutet an, daß $i \neq h$ ist. Wir multiplizieren nun mit $\varepsilon_i = \operatorname{sign} x_i$ ($|\varepsilon_i| = 1$, falls $x_i \neq 0$, ε_i und x_i haben dasselbe Vorzeichen, $\varepsilon_i = 0$, falls $x_i = 0$) und addieren, so bekommen wir, wenn wir $a_{\mu\mu} = a_{\nu\nu} = a$ setzen,

$$\sum_{i=1}^{N!} |x_i|\,|\Delta E - a)| = |\sum_{i,}\sum_{h=1}^{N!}{}' x_h a_{ih}\varepsilon_i| \leqq \sum_{i,}\sum_{h=1}^{N!}{}' |x_h|\,|a_{ih}|. \tag{3}$$

Zum Zustand höchster Multiplizität gehört derjenige Vektor, wo x_i gleich $+1$ oder -1 ist, je nachdem, ob die zu ψ_i gehörige Elektronenanordnung aus der zu ψ_1 gehörigen durch eine gerade oder eine ungerade Permutation entsteht. Da die a_{ih} verschwinden sollen, wenn ψ_i aus ψ_h nicht durch Vertauschung von zwei Elektronen entsteht, ist $x_i \neq x_h$, wenn $a_{ih} \neq 0$ ist. Daraus folgt, daß für den Zustand höchster Multiplizität (2) die Form

$$\Delta E_M - a = -\sum_{i=1}^{N!}{}' a_{ih} \tag{4}$$

annimmt. Haben nun die a_{ih}** alle dasselbe Vorzeichen, so folgt aus (3) und (4)

$$|\Delta E - a| \sum_{i=1}^{N!} |x_i| \leqq \sum_{h=1}^{N!} |x_h|\,|\Delta E_M - a| \tag{5}$$

oder

$$|\Delta E - a| \leqq |\Delta E_M - a|.$$

---

* Wir können sogar hinzufügen, daß diese Elektronen zu benachbarten Atomen gehören müssen. Wir haben es im Text nicht getan, da es zum Beweis nicht nötig ist. Da es aber kaum möglich ist, einen Fall zu konstruieren, wo alle Austauschintegrale $\geqq 0$ sind, ist es immerhin eine Erleichterung, alle Austauschintegrale von zwei nicht benachbarten Elektronen gleich Null zu setzen.

** $i \neq h$.

Wenn nun die a_{ik} positiv sind, so ist $\Delta E_M - a$ negativ, und wir haben den Satz, daß ΔE nicht kleiner sein kann als ΔE_M. Für lauter negative a_{ik} bekommen wir, daß ΔE nicht größer sein kann als ΔE_M. Um den Beweis des oben ausgesprochenen Satzes vollständig zu machen, müssen wir noch die Frage besprechen, ob es weitere Terme gibt, die dieselbe Energie haben wie der Term höchster Multiplizität. Dies wird immer geschehen, wenn die Säkulardeterminante (1) eine Stufenmatrix* ist. Denn dann zerfällt das ganze System in Teilsysteme, die in erster Näherung voneinander unabhängig sind. (Man denke sich z. B. einen Kristall, dessen Netzebenen so weit voneinander entfernt sind, daß die Austauschintegrale nur dann von Null verschieden sind, wenn man Elektronen derselben Netzebene vertauscht.) In diesem Falle wird die Entartung in der ersten Näherung nicht vollständig aufgehoben, und es werden Zustände vorkommen, die dieselbe Energie haben wie der Zustand höchster Multiplizität. Wenn aber die Säkulardeterminante nicht eine Stufenmatrix ist, so gibt es keinen weiteren Zustand mit derselben Energie. Um das zu zeigen, nehmen wir an, daß es einen solchen Zustand gibt. Zu ihm gehört aber der Vektor $x_1', x_2', x_3', \ldots x_i', \ldots x_{N!}'$. Es sei ferner $\varepsilon_i' = \operatorname{sign} x_i'$. Nun kann der Zustand nur dann zur selben Energie gehören wie der Zustand höchster Multiplizität, wenn in (5) und folglich auch in (3) das Gleichheitszeichen gilt. Man sieht aber leicht ein, daß dies nur dann der Fall sein kann, wenn entweder alle ε_i gleich sind, oder wenn die ε_i gleich $+1$ oder -1 sind, je nachdem, ob i zu einer geraden oder ungeraden Permutation gehört. Wenn aber der Vektor $x_1', x_2', \ldots x_{N!}'$ und der zum Zustand höchster Multiplizität gehörige Vektor $x_1^M, x_2^M, \ldots x_{N!}^M$ zur selben Energie gehören, so gehört auch der Vektor

$$x_1'' = x_1' - \lambda x_1^M,\ x_2'' = x_2' - \lambda x_2^M,\ \ldots x_{N!}'' = x_{N!}' - \lambda x_{N!}^M$$

zum selben Energiewert. Man kann dann λ immer so wählen, daß weder die Bedingung, daß alle ε_i gleich sind, noch die Bedingung, daß die ε_i gleich $+1$ oder -1 sind, je nachdem, ob i zu einer geraden oder ungeraden Permutation gehört, erfüllt ist**. Das führt dann zum Kleiner-Zeichen in

---

* Das heißt, wenn man die Zahlen 1 bis $N!$ so in Gruppen einteilen kann, daß a_{ik} immer Null ist, wenn i und k nicht zur selben Gruppe gehören.

** Man kann λ nur dann nicht so wählen, wenn $x_1' = x_2' = \ldots x_{N!}'$ ist. Dieser Fall kann aber nur dann dieselbe Energie haben, wie der Zustand höchster Multiplizität, wenn alle Austauschintegrale verschwinden. Für diesen (symmetrischen) Zustand gelten übrigens ganz ähnliche Sätze wie für den Zustand höchster Multiplizität, doch ist er wegen des Pauliprinzips verboten.

Gleichung (8), woraus dann folgt, daß zum zweimalgestrichenen Vektor nicht dieselbe Energie gehört wie zum Zustand höchster Multiplizität. Das ist offenbar ein Widerspruch. Wir haben also (von trivialen Entartungsfällen abgesehen) gezeigt, daß der Zustand höchster Multiplizität der einzig höchste bzw. der einzig tiefste ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Heisenberg meinen Dank für sein Interesse und seinen Rat auszusprechen.

Leipzig, Theoretisch-Physikalisches Institut.

Die optischen Anregungsfunktionen der Quecksilberlinien*.

Von **W. Schaffernicht** in Halle a. d. S.

Mit 24 Abbildungen. (Eingegangen am 22. März 1930.)

Es werden die optischen Anregungsfunktionen von über 70 Linien des Hg I-, Hg II-, Hg III- und Hg IV-Spektrums gemessen, in dem Bereich von 7 bis 500 Volt. Alle Linien zeigen ein Maximum der Lichtausbeute. Die Anregungsfunktionen aller vom gleichen Term ausgehenden Linien stimmen überein. Es bestehen Gesetzmäßigkeiten für die Linien gleicher Serie. Die Lage des Maximums ist für Singulett- und Triplettlinien charakteristisch. Das Intensitätsverhältnis benachbarter Linien wird in Abhängigkeit von der Spannung untersucht.

Einführung. Die spektrale Intensitätsverteilung einzelner Elemente wurde in letzter Zeit von theoretischer und experimenteller Seite her mehrfach untersucht. Die Ergebnisse einer Anzahl von Arbeiten führten zur Aufstellung der Ornstein-Burger-Dorgeloschen Intensitäts- und Summenregeln. Nach diesen Regeln lassen sich die Intensitäten zusammengehöriger Linien, wie Dubletts, Tripletts oder Multipletts, durch einfache Zahlenschemen wiedergeben. Die Intensitätsbestimmungen erfolgten zum größten Teil bei Bogen- und Geißlerentladungen. Die Gültigkeit der Summenregeln ließ sich aber nicht für alle beobachteten Linien nachweisen. Man kam zur Erkenntnis, daß bei den zugrunde liegenden Versuchsbedingungen die Lichtausbeute der einzelnen Spektrallinien nicht allein durch die Eigenschaften der Atome bestimmt wird, sondern daß sie auch noch von verschiedenen äußeren Bedingungen abhängt, als solche sind besonders Dampfdruck, Elektronenstromdichte und Elektronengeschwindigkeit im Entladungsrohr zu erwähnen. Zur Lösung des Intensitätsproblems ist es erforderlich, zunächst die Abhängigkeit der Lichtausbeute von den äußeren Faktoren festzustellen.

Bogen- und Geißlerentladungen sind zu diesen Untersuchungen nicht geeignet, weil bei ihnen die Anregungsbedingungen nicht übersehen werden können. Definierte Anregungsbedingungen liegen dagegen bei den Fluoreszenz- und Elektronenstoßmethoden vor. Untersuchungen über die Intensitätsveränderung im Hg-Spektrum bei Fluoreszenzanregung bei ver-

---

* Auszug aus der Halleschen Dissertation. Vorgetragen auf der Gauversammlung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (Gau Sachsen-Thüringen-Schlesien) in Jena am 26. Mai 1929.

schiedenen äußeren Bedingungen, vor allem bei Zusatz fremder Gase (Stickstoff), sind besonders von Wood* ausgeführt worden. Ornstein, Burger und Kapuscinski** untersuchen bei Elektronenstoß im He-Spektrum den Einfluß von Druck und Stromdichte. Eine Veränderung der spektralen Intensitätsverteilung entsteht bei zu hohem Dampfdruck infolge der gegenseitigen Störungen der Atome und bei zu großer Elektronenstromdichte infolge von kumultativen Effekten und Raumladungen im Entladungsrohr.

Die Abhängigkeit der Lichtausbeute von der Elektronengeschwindigkeit wurde zuerst von Seeliger festgestellt.*** Er untersuchte die Lichtanregung gebremster Kathodenstrahlen, indem er längs der Kathodenstrahlenbahn die Intensität der einzelnen Linien ermittelte. Er konnte zeigen, daß für die Ausbeute an Licht jeder einzelnen Spektrallinie bei einer bestimmten Voltgeschwindigkeit der Elektronen ein Maximum besteht. Die Voltwerte, bei denen die maximale Ausbeute lag, ließen sich abschätzen und wurden von ihm bei ungefähr 100 Volt bestimmt. Eine genaue Feststellung der Elektronengeschwindigkeit war wegen der vorhandenen Raumladungen und Feldverzerrungen im Entladungsrohr nicht möglich. Die Messungen waren auch nur qualitativer Natur. Immerhin war die Abhängigkeit der Intensität von der Geschwindigkeit bemerkenswert, und Seeliger prägte schon damals dafür den Begriff der Anregungsfunktion. Wir verstehen unter Anregungsfunktion die Lichtausbeute bei Elektronenstoß in Abhängigkeit von der Voltgeschwindigkeit der stoßenden Elektronen. Auf die verschiedenen Möglichkeiten und Schwierigkeiten der Definition der Anregungsfunktion hat Seeliger**** hingewiesen. Er unterscheidet zwischen der Anregungsfunktion eines Terms und der einer Linie. Die erstere, elektrisch gemessene, ist ein Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit der Anregung eines höheren Zustandes durch direkten Elektronenstoß, und die letztere, optisch gemessene, ist ein Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit der Emission einer Linie. Die optische Anregungsfunktion ergibt sich als Resultierende aus der Anregung eines Terms durch direkten Elektronenstoß und durch Übergänge von höher liegenden Zuständen.

---

* R. W. Wood, Phil. Mag. **22**, 466, 1927.

** L. S. Ornstein, H. C. Burger und W. Kapuscinski, ZS. f. Phys. **51**, 34, 1928.

*** R. Seeliger, Eine Anzahl von Arbeiten erschienen; Literaturangabe siehe J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße.

**** R. Seeliger, Phys. ZS. **25**, 56, 1924.

Arbeiten mit Elektronenstoßmethoden, aus denen man auf die Anregungsfunktionen schließen kann, sind ausgeführt worden bei Helium und Wasserstoff von Hughes und Lowe*, bei Quecksilber von Eldridge**, White***, Valasek**** und Crozier†. Hanle†† untersuchte die Anregungsfunktionen von Helium und der Quecksilber-Resonanzlinie 2537. Trotz dieser Arbeiten lagen noch nicht genügend Material und ausreichende Meßgenauigkeit vor, um einen vollständigen Überblick über die Anregungsfunktionen der Spektrallinien eines Elements zu gewinnen. Die bisherigen Untersuchungen erfolgten aus Intensitätsgründen zum größten Teil bei einem verhältnismäßig hohen Dampfdruck und großer Stromdichte. Um die Abhängigkeit der Ausbeute von der Elektronengeschwindigkeit festzustellen, müssen die durch hohen Druck und große Stromdichte bedingten Intensitätsveränderungen im Spektrum ausgeschaltet werden. Die experimentellen Bedingungen müssen so gewählt werden, daß die Lichtausbeute der Spektrallinien nur noch von der Elektronengeschwindigkeit abhängt.

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, eine möglichst große Zahl von Anregungsfunktionen bei Hg unter den saubersten Versuchsbedingungen zu bestimmen, um damit die Intensitätsverhältnisse im Hg-Spektrum zu studieren.

Experimentelles und Versuchsmethode. Bisher erfolgten die Messungen im Prinzip so, daß man Elektronen einer Oxydkathode K durch ein veränderliches elektrisches Feld eine bestimmte Geschwindigkeit erteilte, sie dabei in einem feldfreien Beobachtungsraum B auf Atome stoßen ließ und die Intensität der von den Atomen ausgesandten Strahlung nach spektraler Zerlegung bei verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten verglich (Fig. 1). Das einfache Feld wurde in dieser Arbeit durch ein Doppelfeld ersetzt. Die experimentelle Anordnung war die gleiche, wie sie Hanle bei der Messung der Anregungsfunktionen für Helium beschrieben hatte. Die Anregungsrohre bildeten eine Weiterentwicklung der bisher im Halleschen Institut üblichen Formen. Sie bestanden aus einer Äquipotentialoxydkathode K, einem mit $Ba(N_3)_2$ belegten Nickelblech von der Größe $3 \cdot 3$ mm², und drei Nickelblechanoden A_1, A_2, A_3 (Fig. 2).

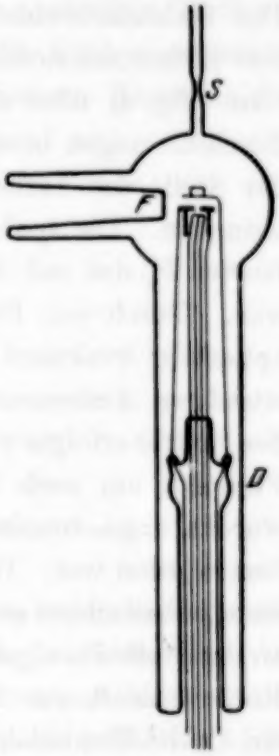
---

* A. Ll. Hughes und P. Lowe, Proc. Roy. Soc. London (A) **104**, 408, 1923.
** J. A. Eldridge, Phys. Rev. **23**, 685, 1924.
*** D. R. White, ebenda **28**, 1125, 1926.
**** J. Valasek, ebenda **29**, 817, 1927.
† W. D. Crozier, ebenda **31**, 800, 1928.
†† W. Hanle, ZS. f. Phys. **56**, 94, 1929 und Naturwissensch. **15**, 832, 1927.

Die Elektronen erhielten durch ein zwischen A_1 und K angelegtes elektrisches Feld eine bestimmte Geschwindigkeit; je nach Bedarf wurde sie zwischen 30 und 100 Volt gewählt. Ein Gegenfeld zwischen A_1 und A_2 bremste die durch den ersten Spalt tretenden Elektronen auf gewünschte Geschwindigkeit ab. Durch die beiden in A_2 vorhandenen Spalte wurde von den Elektronen dieser Geschwindigkeit ein definierter Strahl für den Beobachtungsraum ausgeblendet. Die Elektronen, die den Beobachtungs-

Fig. 1.

Fig. 2.



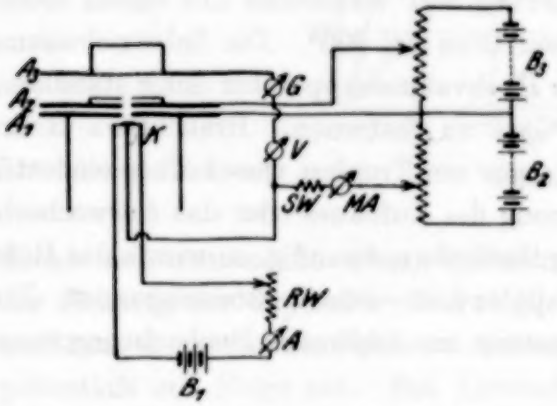


Fig. 3.

Fig. 4.

raum durchlaufen hatten, wurden von A_3 gemessen. A_3 war als Faradaykäfig ausgebildet und innen mit Netzen ausgestattet, so daß alle Elektronen, auch die sekundär ausgelösten und reflektierten, die Ladung abgeben konnten. Die Entfernungen betrugen zwischen A_1 und K 3 bis 5 mm, zwischen A_1 und A_2 2 bis 3 mm und zwischen A_2 und A_3 5 bis 10 mm. Die Größe der Blendendurchmesser schwankte zwischen 1 und 2 mm. An Stelle der Blenden wurden zum Teil auch Netze gebraucht. Ein mit A_1 verbundener Schutzzylinder verhinderte, daß die von der Oxydkathode seitlich ausgehenden Elektronen auf A_3 gelangten und das Meßergebnis fälschten. Zur Untersuchung der Ausbeute bei größeren Voltgeschwindigkeiten wurden beide Felder gleichgerichtet.

Die Schaltung der Elektronenstoßrohre ist aus Fig. 3 zu ersehen. Die Oxydkathode wurde durch eine 10 Volt-Batterie B_1 geheizt. Ein vorgelegter Regulierwiderstand RW ermöglichte es, die Heizung zu verändern, so daß dem Elektronenstrom eine verschiedene Intensität gegeben werden konnte. Durch zwei Spannungsteiler an den Batterien B_2 und B_3 konnten die elektrischen Felder variiert werden. Die Geschwindigkeit der Elektronen im feldfreien Beobachtungsraum wurde von dem Voltmeter V angegeben. Das Galvanometer G maß die auf die Anode A_3 auftreffenden Elektronen. Der Sicherheitswiderstand SW verhinderte einen Kurzschluß im Rohre. Der Elektronenstoßaufbau befand sich in einem 60 bis 70 cm langen Glasrohr (Fig. 4) über einem Dewarstück, dessen innerer Teil sechs Drahtdurchführungen besaß. Eine kugelförmige Erweiterung des Glasrohres an der Stelle des Aufbaues verminderte den schädlichen Einfluß von Wandladungen. Die spektrographische Beobachtung erfolgte durch ein Quarzfenster F, das mit dem Glasrohr durch ein Quarzverbundstück vereinigt war. Durch den Pumpstutzen S wurde das Rohr an der Hochvakuumapparatur evakuiert. Die Evakuierung war verbunden mit einem mehrstündigen Ausheizen im elektrischen Ofen bei 400°. Die Inbetriebnahme des Rohres erfolgte zunächst an der Hochvakuumapparatur unter ständigem Pumpen, um noch freiwerdende Gase zu entfernen. Brauchbare Rohre wurden abgeschmolzen, nachdem zuvor ein Tropfen Quecksilber eindestilliert worden war. War eine Änderung des Aufbaues oder das Auswechseln einer unbrauchbar gewordenen Oxydkathode notwendig, so wurde das Rohr an der Stelle D aufgeschnitten und später dort wieder zusammengesetzt. Ein Rohr enthielt zur Temperaturmessung im feldfreien Beobachtungsraum ein Cu-Ni-Thermoelement.

Die im Beobachtungsraum von den Elektronen getroffenen Atome werden zum Teil zur Lichtemission angeregt. Um die Intensitäten der einzelnen Spektrallinien bei verschiedenen Voltgeschwindigkeiten vergleichen zu können, müssen die beiden anderen, ebenfalls die Intensität beeinflussenden Faktoren, Dampfdruck und Dichte des Elektronenstromes im Anregungsrohr, während einer Untersuchungsreihe konstant gehalten werden. In früheren Arbeiten beschränkte man sich darauf, den von der Oxydkathode ausgehenden Gesamtstrom zu messen, während in diesem Falle die Zahl der Elektronen, die den Beobachtungsraum durchlaufen hatten, konstant gehalten wurde. Die erste Methode berücksichtigt nicht, daß die Elektronendurchlässigkeit von Blenden und Netzen auch von der Elektronengeschwindigkeit abhängt. Es konnte experimentell festgestellt werden, daß das Verhältnis aus Gesamtstrom und dem durch die Blenden

durchgelassenen Strom sich bei verschiedenen Voltgeschwindigkeiten änderte. Die geometrische Form der Anregungsrohre hatte einen Einfluß auf dieses Verhältnis.

Ein Vorteil der Doppelfeldmethode besteht darin, daß es hiermit möglich ist, die Elektronengeschwindigkeit zu variieren, ohne damit eine allzugroße Veränderung der Stärke des Elektronenstromes zu verursachen. Das Stromspannungsdiagramm der Einfeldmethode hat den Verlauf, wie er durch die punktierte Linie von Fig. 5 bezeichnet ist. Um hier die Voltgeschwindigkeit der Elektronen zu erhöhen, muß das zwischen Kathode und Anode befindliche Feld vergrößert werden. Die Feldvergrößerung bewirkt zugleich eine Verstärkung des Elektronenstromes. Konstanz des

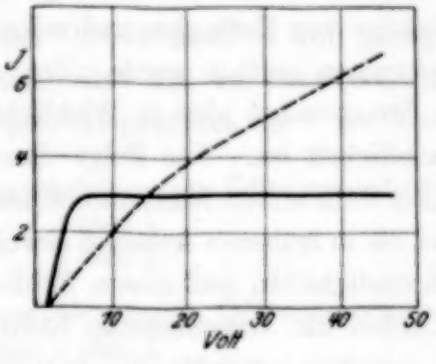


Fig. 5.

Elektronenstromes läßt sich nur durch eine entsprechende starke Veränderung der Heizung der Oxydkathode ermöglichen, die ihrerseits wieder eine Veränderung der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen und des Kontaktpotentials zur Folge hat. Bei Anwendung der Doppelfeldmethode bleibt das erste Feld konstant, dadurch läßt sich auch ein annähernd konstanter Elektronenstrom im Beobachtungsraum erzielen, da durch Veränderungen des zweiten Feldes kein wesentlicher Einfluß auf die Emission der Oxydkathode entsteht. Geringe Stromschwankungen können durch relativ schwache Heizungsveränderungen kompensiert werden. Die zweite Kurve in Fig. 5 gibt das Stromspannungsdiagramm der Doppelfeldmethode wieder.

Bei Anwendung der Einfeldmethode ergibt sich unterhalb der Ionisierungsspannung des zu untersuchenden Elementes die Schwierigkeit, daß sich im Elektronenstrahl bei größeren Stromstärken eine negative Raumladung ausbildet, die eine Geschwindigkeitsbestimmung der Elektronen unmöglich macht. Bei Einsetzen der Ionisierung bricht die negative Raumladung zusammen infolge der gebildeten positiven Ionen, und erst dann besitzen die Elektronen eine kontrollierbare Geschwindigkeit. Die Doppel-

feldmethode verhindert die Ausbildung einer negativen Raumladung, wenn man das erste Feld so groß wählt, daß den Elektronen eine über der Ionisierungsspannung liegende Geschwindigkeit erteilt wird; denn die im ersten Felde gebildeten positiven Ionen bewegen sich zum Teil in den Beobachtungsraum und verhindern hier bei Untersuchungen unterhalb der Ionisierungsspannung die Ausbildung einer Raumladung.

Entscheidend für die Ergebnisse dieser Arbeit war auch die Ausführung der dritten Anode, mit der die Elektronen, die den Beobachtungsraum durchlaufen hatten, gemessen wurden. Die anfangs als Elektronenauffänger dienende Nickelplatte wurde später durch den schon vorher beschriebenen Auffangkäfig ersetzt. Diese Veränderung des Elektronenstoßaufbaues war notwendig, weil im ersten Falle bei hohen Voltgeschwindigkeiten nur ein Teil der Elektronen infolge von Reflexion und sekundär aus der Auffangplatte ausgelösten Elektronen gezählt wurde. Ein vom Galvanometer als konstant registrierter Strom nahm also in Wirklichkeit bei Vergrößerung der Elektronengeschwindigkeit zu. Die Folge davon war, daß alle Anregungsfunktionen hinter dem ersten Maximum einen nochmaligen Anstieg zeigten. Vielleicht sind die in früheren Arbeiten erwähnten zweiten Maxima bei höheren Voltgeschwindigkeiten auf diesen Fehler zurückzuführen.

Die Messungen wurden mit verschiedenen Rohrtypen ausgeführt, um Klarheit darüber zu erhalten, wieweit die individuellen Eigenschaften der Anregungsrohre entscheidend für die Resultate sein konnten. Als brauchbar erwiesen sich die vorher beschriebenen Rohre.

Eine definierte Elektronengeschwindigkeit im Beobachtungsraum ist nur dann vorhanden, wenn mehrfache Stöße eines Elektrons ausgeschlossen sind. Desgleichen ist die Anregung eines Atoms eindeutig, wenn sie nur durch einen Elektronenstoß bewirkt wird, kumulative Effekte also nicht möglich sind. Beide Bedingungen sind erfüllt, wenn sowohl Dampfdruck als auch Stromdichte des Elektronenstoßrohres genügend klein sind. Die folgenden Kurven haben sich aus Beobachtungen ergeben, bei denen ein Dampfdruck von 10^{-3} bis $3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg und eine Stromdichte von der Größenordnung 10^{-3} Amp./cm^2 vorlagen. Einem Dampfdruck von 10^{-3} mm Hg entspricht eine mittlere freie Elektronenweglänge von 9 cm. Der Weg, den die Elektronen in der Apparatur zu durchlaufen hatten, schwankte bei den einzelnen Rohren zwischen 1,2 und 2 cm. Man kann bei diesem Streckenverhältnis annehmen, daß die Elektronen praktisch nur einmal stoßen. Es wird später gezeigt werden, daß sich ein Einfluß von Dampfdruck und Stromdichte unter diesen Bedingungen auf die Form der Anregungsfunktion nicht mehr nachweisen ließ.

Die Bestimmung der Anregungsfunktionen erfolgte für alle beobachteten Linien photographisch. In einer späteren Arbeit soll außerdem noch eine Methode beschrieben werden, die eine photoelektrische Bestimmung der Anregungsfunktion gestattet. Im ersten Falle verfährt man folgendermaßen: das von den Atomen im Beobachtungsraum emittierte Licht wird durch das Quarzfenster des Anregungsrohres unscharf auf den Spalt eines Spektrographen abgebildet. Man photographiert das Spektrum bei verschiedenen Voltgeschwindigkeiten und hält dabei Elektronenstrom und Temperatur des Anregungsrohres konstant. Photographisch besteht der Vorteil, daß mit einer Aufnahme die Intensität sämtlicher auftretenden Linien festgehalten wird, während es photoelektrisch nur möglich ist, die Intensität einer einzigen Linie zu messen.

Bei Ausführung der Arbeit kam es auf genügende Dispersion und wegen der geringen Intensität der zu untersuchenden Linien besonders auf Lichtstärke des Spektralapparates an. Zur Verfügung standen:

1 Leiss-Quarzspektrograph, Öffnungsverhältnis 1 : 10.
Dispersion für λ 2500 Å . . . . . 9 Å/mm
„ „ λ 5400 Å . . . . . 40 „

1 Leiss-Glasspektrograph, Öffnungsverhältnis 1 : 5.
Dispersion für λ 4300 Å . . . . . 30 Å/mm
„ „ λ 5700 Å . . . . . 100 „

1 Hilger-Glasspektrograph, Öffnungsverhältnis 1 : 10.
Dispersion für λ 3650 Å . . . . . 20 Å/mm
„ „ λ 6200 Å . . . . . 120 „

Die Aufnahmen im Ultravioletten erfolgten mit Agfa-Extrarapidplatten. Für das sichtbare Spektrum wurden vorwiegend Perutz-Braunsiegel und Ilford panchromatic plates benutzt. Der untersuchte Spektralbereich lag zwischen 2200 und 6300 Å. Die Belichtungszeiten lagen je nach Wahl von Dampfdruck und Stromdichte und Intensität der zu messenden Linien zwischen 1 Minute und 2 Stunden. Bei weiterer Verminderung von Stromdichte und Dampfdruck wurden die Belichtungszeiten unerträglich lang. Eine Untersuchungsreihe von 15 bis 20 Aufnahmen konnte sich erstrecken über einen Zeitraum von 20 Stunden, wobei eine dauernde Beobachtung von Stromstärke und Spannung notwendig war.

Bei allmählicher Steigerung der Spannung von 0 Volt bis zu ungefähr 15 Volt ließ sich besonders schön das präzise Einsetzen der Anregung des Hg-Tripletts $\lambda = 5461$, 4358 und 4047 erkennen. Einige Zehntel Volt oberhalb der Anregungsspannung dominiert zunächst das grüne Licht von

5461, das allmählich mit Einsetzen der anderen Linien in ein helles Graublau umschlägt.

Fig. 6 zeigt ein Spektrogramm, wie es zur photographischen Bestimmung der Anregungsfunktion hergestellt wurde. Die Horizontalreihen sind 15 nacheinander in einem Intervall von 8 bis 50 Volt aufgenommene Spektren bei übereinstimmender Belichtungszeit und konstantem Elektronenstrom und Dampfdruck. Neben dem sukzessiven Einsetzen der Linien bei den verschiedenen Anregungsspannungen ist auf dem Spektrogramm zu erkennen, daß jede Linie ein Intensitäts- oder Anregungsmaximum bei einer bestimmten Voltgeschwindigkeit (nach Seeliger Optimalgeschwindigkeit) der Elektronen besitzt. Lage und Höhe des Maximums sind für jede Linie charakteristisch. Jeder Platte waren außerdem noch Intensitätsmarken in einer mit den übrigen Aufnahmen übereinstimmenden Belichtungszeit durch eine kontinuierliche Lichtquelle mit einem Quarz-Platin-Stufenabschwächer nach Dorgelo* aufgedruckt. Die Intensitätsmarken lieferten die Schwärzungskurve für alle Wellenlängen, die im spektralen Empfindlichkeitsbereich der Platte lagen. Die Schwärzungsmessungen erfolgten mit einem im Institut hergestellten lichtelektrischen Photometer (früher beschrieben von Ende**). Bezeichnet man die Ausschläge des Elektrometers für geschwärzte Teile der Platte mit u und für nicht geschwärzte Teile der Platte mit u_0, so wurden zur Bestimmung der Schwärzungs-

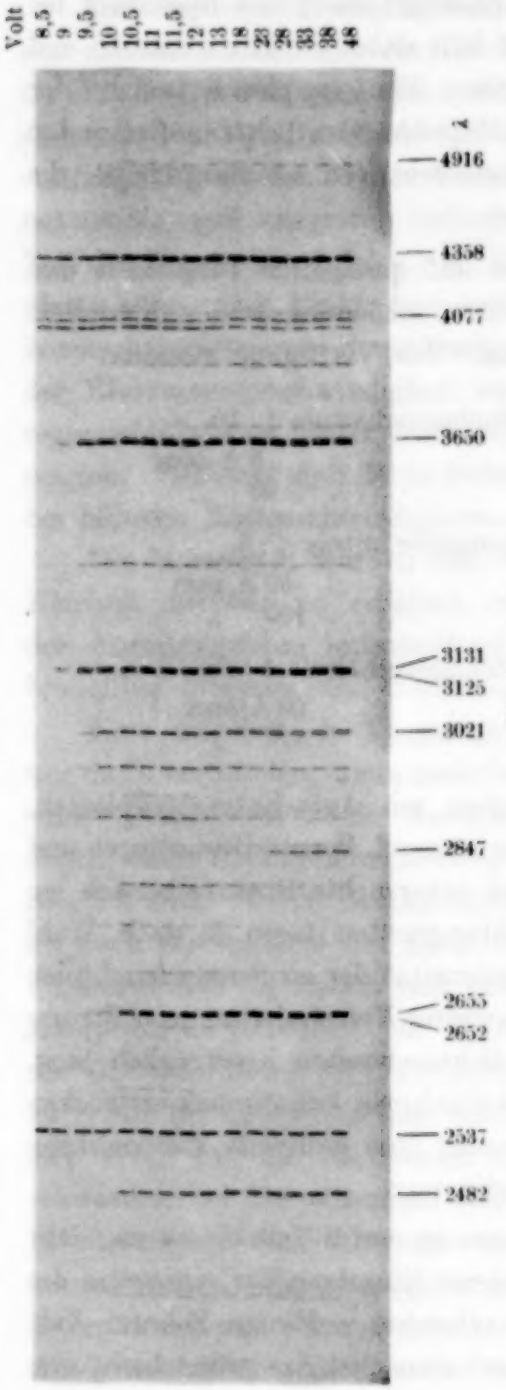


Fig. 6.

* H. B. Dorgelo, Phys. ZS. **26**, 756, 1925.

** W. Ende, Dissertation Halle 1928.

kurve nach Dorgelo die Quotienten u/u_0 als Ordinaten und die dazugehörigen Logarithmen der relativen Intensitäten J des Stufenabschwächers als Abszissen aufgetragen. Für die meisten Platten war u_0 konstant. In diesen Fällen wurde u als Funktion von $\log J$ aufgetragen. Mit Hilfe der Schwärzungskurve konnten die relativen Intensitäten einer Linie bei verschiedenen Anregungsbedingungen bestimmt werden, wenn die Belichtungszeiten der mit dem Stufenabschwächer aufgedruckten Intensitätsmarken und der zu untersuchenden Aufnahmen übereinstimmten.

Ergebnisse. Der Verlauf der Anregungsfunktion wurde für die meisten Linien im Bereich von 7 bis 500 Volt festgestellt. In einigen Fällen wurden die Elektronengeschwindigkeiten auch bis 700 Volt erhöht, es ergab sich aber dabei eine starke Inkonstanz der Elektronenstoßrohre, so daß die letzten Aufnahmen nur qualitativen Wert besitzen. Die folgenden wiedergegebenen Kurven sind die ausgewerteten Spektrogramme einer Aufnahmeserie. Aufgetragen sind als Abszissen die Voltgeschwindigkeiten der Elektronen, und als Ordinaten in beliebig gewähltem Maßstab die Intensitäten der Linien. Die Ordinaten verschiedener Kurven sind nicht vergleichbar, da das Intensitätsverhältnis zwischen den einzelnen Linien nicht bestimmt wurde. Es konnte für alle beobachteten Linien in dem untersuchten Spannungsbereich ein Anregungsmaximum nachgewiesen werden. Bei einzelnen Linien war ein doppeltes Anregungsmaximum vorhanden.

Im Triplettsystem wurden die Anregungsfunktionen der von den $^3S_1$-, $^3D_1$-, $^3D_2$-, $^3D_3$-Zuständen ausgehenden Linien gemessen. Im Gegensatz zu Crozier konnten Gesetzmäßigkeiten für alle beobachteten Linien festgestellt werden. Die Linien des bekannten Quecksilbertripletts $2\,^3P_{210} - 2\,^3S_1$ ($\lambda = 5461, 4358, 4047$) besitzen als gemeinsames Anfangsniveau den $2\,^3S_1$-Zustand. Das gleichzeitige und plötzliche starke Auftreten dieser Linien bei der Anregungsspannung ließ sich bei spektroskopischer Beobachtung sehr gut erkennen. Da infolge des stets zwischen Glühkathode und Anode auftretenden Kontaktpotentials eine Differenz zwischen angelegter und wahrer beschleunigender Spannung bestand, wurden die spektroskopisch beobachteten Anregungsspannungen gleich den termtheoretisch berechneten gesetzt und sämtliche angelegten Potentiale um diese Spannungsdifferenz vermindert. Am genauesten ließ sich das Einsetzen der Anregung von $\lambda = 5461$ wegen der relativ großen Intensität und der für das Auge günstigen spektralen Lage erkennen. Das Kontaktpotential war bei den einzelnen Rohren verschieden. Es schwankte zwischen 1,5 und 2 Volt und wurde vor und nach jeder Aufnahmereihe bestimmt. Die Anregungsfunktionen von $2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$, $2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$ und $2\,^3P_0 - 2\,^3S_1$ zeigten

gute Übereinstimmung im Kurvenverlauf (Fig. 7). Charakteristisch sind Steilheit und Lage des Intensitätsmaximums kurz hinter der Anregungsspannung. Aus der Gleichheit der Anregungsfunktionen folgt die Konstanz

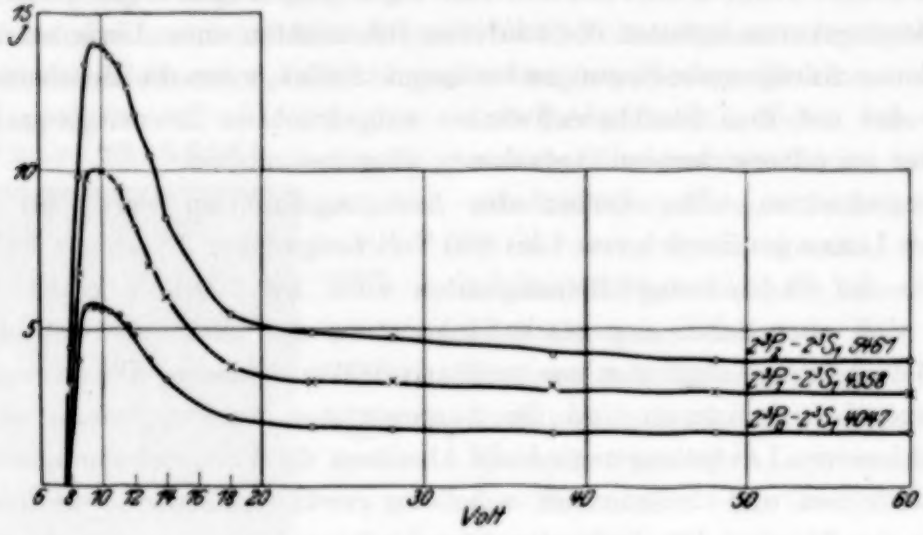


Fig. 7.

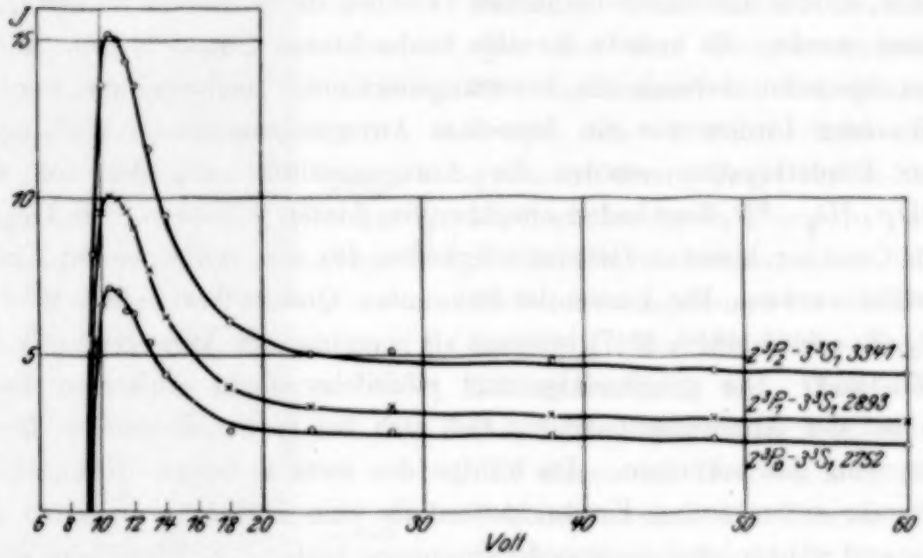


Fig. 8.

des Intensitätsverhältnisses bei verschiedenen Spannungen, ein Resultat, das von Ende* auf andere Weise durch direkte Bestimmung des Intensitätsverhältnisses bei verschiedenen Spannungen schon festgestellt werden konnte. Eine entsprechende Übereinstimmung der Anregungsfunktionen besteht für die von den nächst höheren $^3S_1$-Zuständen ausgehenden Linien (Fig. 8

* W. Ende, l. c.

und 9). Vom $4\,^3S_1$-Term konnten wegen geringerer Intensität nur $2\,^3P_2 - 4\,^3S_1$ und $2\,^3P_1 - 4\,^3S_1$, vom $5\,^3S_1$-Term nur noch $2\,^3P_2 - 5\,^3S_1$ gemessen werden. Aus einem Vergleich der Anregungsfunktionen der Linien

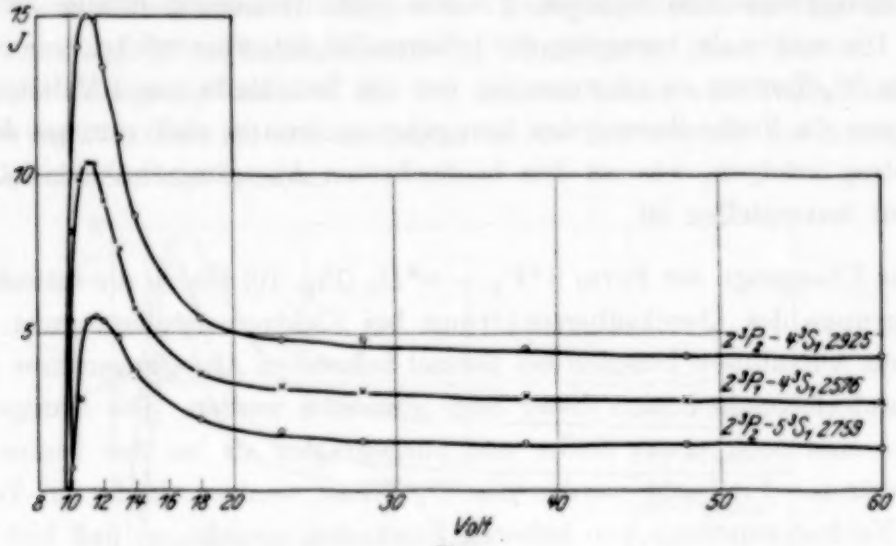


Fig. 9.

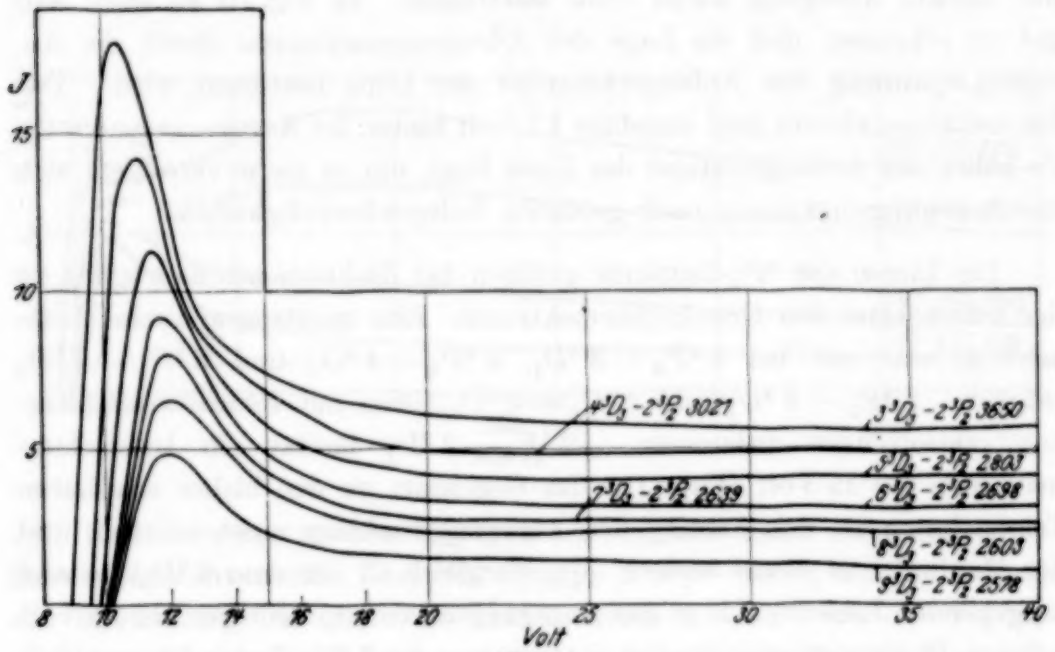


Fig. 10.

der $2\,^3S_1$-, $3\,^3S_1$-, $4\,^3S_1$-, $5\,^3S_1$-Zustände ist zu erkennen, daß die Kurvenform ungefähr erhalten bleibt, nur tritt bei höheren Seriengliedern eine Verschiebung des Anregungsmaximums nach größeren Voltgeschwindigkeiten ein, um den Betrag, der der späteren Anregung der Linien entspricht. Die Anregungsmaxima der Linien des $2\,^3S_1$-Zustandes sind etwas breiter

als bei den Linien der höheren $^3S_1$-Zustände. Diese Tatsache erklärt sich wahrscheinlich daraus, daß der $2\,^3S_1$-Term mit zu den energetisch am tiefsten liegenden Zuständen im Triplettsystem gehört und deshalb durch Kaskadensprünge von höheren Termen verhältnismäßig häufig erreicht wird. Die maximale Anregung der höheren Tripletterme erfolgt, wie schon aus den $^3S_1$-Termen zu erkennen ist, nur um Bruchteile von 1 Volt später. Also kann die Verbreiterung des Anregungsmaximums auch nur um diesen Voltbetrag erfolgen, was an den beobachteten Anregungsfunktionskurven sehr gut festzustellen ist.

Die Übergänge der Form $2\,^3P_2 - m\,^3D_3$ (Fig. 10) bilden die intensivste Liniengruppe des Quecksilberspektrums bei Elektronenstoßanregung. In manchen Aufnahmen konnten bei normal belasteten Anregungsrohren acht aufeinanderfolgende Linien dieser Serie gemessen werden. Die Anregungsmaxima sind noch etwas steiler und ausgeprägter als bei den Linien der $^3S_1$-Zustände. Vielleicht werden die $^3D_3$-Terme weniger als die $^3S_1$-Terme durch Kaskadensprünge von höheren Zuständen erreicht, so daß hier fast nur direkte Anregung durch Stoß stattfindet. In Fig. 10 ist auch sehr gut zu erkennen, daß die Lage des Anregungsmaximums durch die Anregungsspannung des Anfangszustandes der Linie bestimmt wird. Das Intensitätsmaximum liegt ungefähr 1,7 Volt hinter der Anregungsspannung. Je höher der Anfangszustand der Linie liegt, um so mehr verschiebt sich das Anregungsmaximum nach größeren Voltgeschwindigkeiten.

Die Linien der $^3D_1$-Zustände gehören bei Elektronenstoßanregung zu den schwächsten des Quecksilberspektrums. Eine spektrographische Beobachtung war nur bei $2\,^3P_0 - 3\,^3D_1$, $2\,^3P_0 - 4\,^3D_1$ und $2\,^3P_1 - 4\,^3D_1$ möglich. $2\,^3P_2 - 3\,^3D_1$ und $2\,^3P_1 - 3\,^3D_1$ fielen mit intensiveren Interkombinationslinien zusammen. $2\,^3P_0 - 3\,^3D_1$ besitzt ein Intensitätsmaximum bei 12 Volt (Fig. 11). Im Gegensatz zu den bisher erwähnten Triplettlinien ist der Anstieg der Anregungsfunktion nicht so steil, und das Maximum ist etwas breiter. Im Vergleich zu der vom $3\,^3D_3$-Zustand ausgehenden Linie 3650 liegt das Anregungsmaximum bei einer um 1,5 Volt höheren Elektronengeschwindigkeit, trotzdem der $3\,^3D_1$-Zustand energetisch tiefer liegt als der $3\,^3D_3$-Zustand. $2\,^3P_0 - 4\,^3D_1$ und $2\,^3P_1 - 4\,^3D_1$ zeigen wieder als Linien mit gleichem Anfangsniveau eine Übereinstimmung der Anregungsfunktionen. Die Anregungsmaxima liegen auch bei 12 Volt und sind wesentlich steiler als von $2\,^3P_0 - 3\,^3D_1$. In dieser Liniengruppe war eine Verschiebung des Anregungsmaximums nach größeren Voltgeschwindigkeiten für Linien von höheren Termen nicht festzustellen.

Allen bisher erwähnten Triplettlinien ist das kurz hinter der Anregungsspannung liegende ausgeprägte Anregungsmaximum gemeinsam. Auf den steilen Anstieg und Abfall des Maximums folgt bei höheren Spannungen ein allmähliches Abklingen der Anregungsfunktion. Im weiteren Kurvenverlauf treten keine besonderen Einzelheiten mehr hervor. Diese Form der Anregungsfunktion, die den meisten Linien mit Triplettanfangsniveau eigentümlich ist, soll im folgenden als Triplettypus der Anregungsfunktion bezeichnet werden.

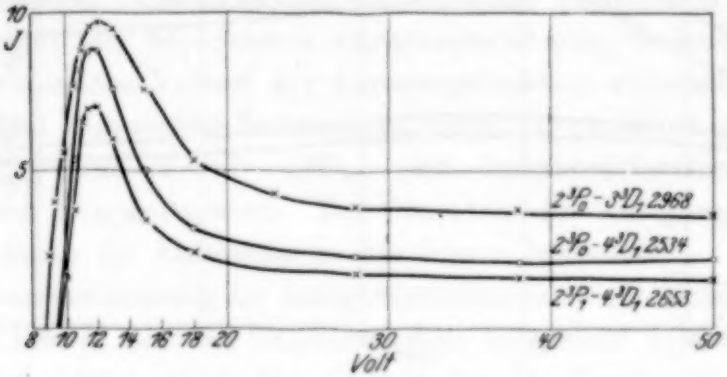


Fig. 11.

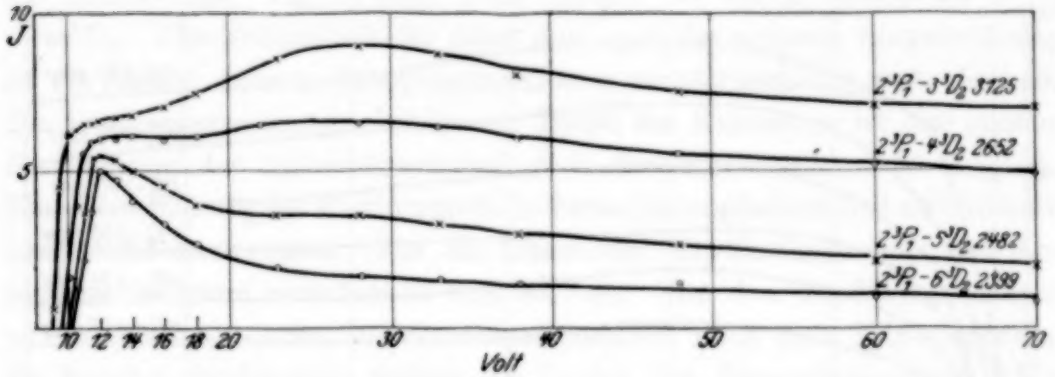


Fig. 12.

Die Linien der unteren $^3D_2$-Zustände besitzen nicht mehr diesen einfachen Kurvenverlauf. Von der Gruppe $2\,^3P_1 - m\,^3D_2$ wurden anfangs aus Intensitätsgründen nur die beiden ersten Glieder $2\,^3P_1 - 3\,^3D_2$ und $2\,^3P_1 - 4\,^3D_2$ gemessen, und es wurde bei ungefähr 30 Volt ein Maximum festgestellt (Fig. 12). Das 30 Volt-Maximum ist sonst nur bei Singulettlinien vorhanden. Unerklärlich blieben die über der Anregungsspannung aus dem glatten Kurvenverlauf herausfallenden Punkte, die anfangs auf Meßfehler zurückgeführt wurden. Nach mehrfachen Aufnahmen erwiesen sich diese Punkte als reell. Durch längere Belichtungszeit der Aufnahmen gelang es schließlich auch, die höheren Serienglieder $2\,^3P_1 - 5\,^3D_2$ und

$2\,^3P_1 - 6\,^3D_2$ zu bestimmen. Bei diesen zeigten auffallenderweise die Anregungsfunktionen reinen Triplettcharakter. Es scheint, daß eine Überlagerung zweier Anregungsfunktionen vorliegt und daß als Anregungsfunktion die Resultierende beider Komponenten gemessen worden ist. Bei

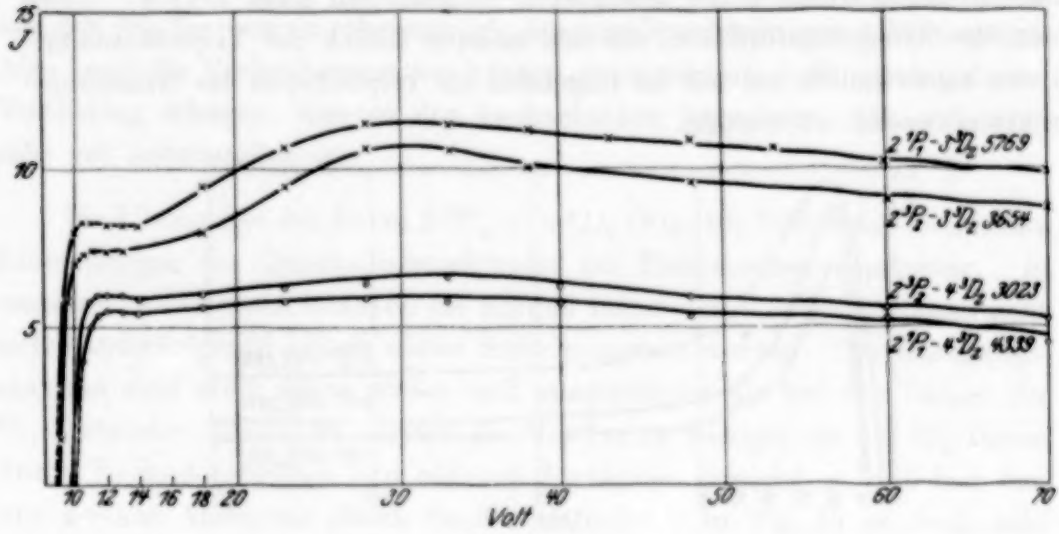


Fig. 13.

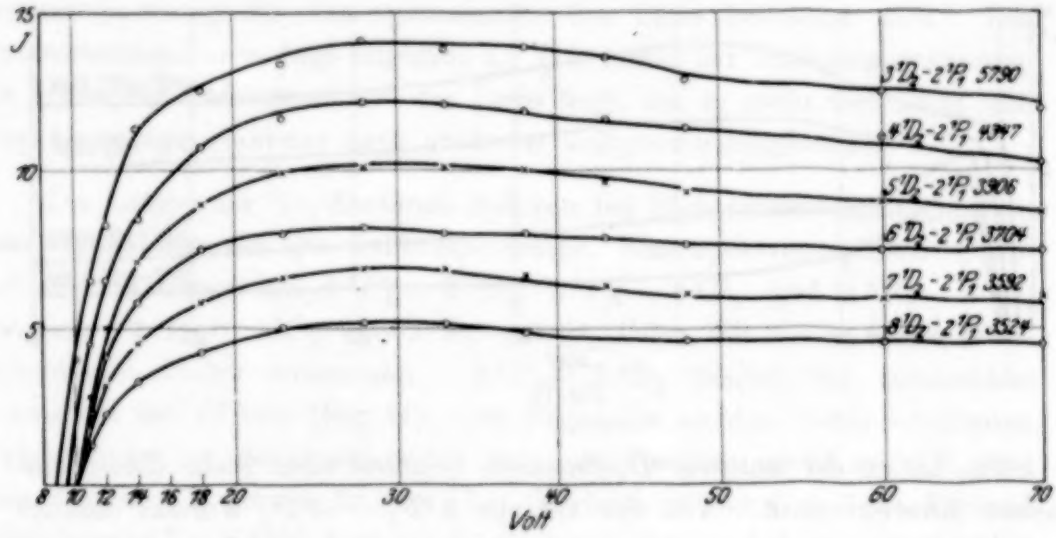


Fig. 14.

den Linien der unteren Zustände tritt das 30 Volt-Maximum stark hervor, während hier das Triplettmaximum nur schwach angedeutet ist. Dagegen ist der Charakter der Anregungsfunktion bei Linien der höheren $^3D_2$-Zustände durch das Triplettmaximum bestimmt. Bei $2\,^3P_1 - 5\,^3D_2$ ist das 30 Volt-Maximum nur noch schwach und bei $2\,^3P_1 - 6\,^3D_2$ überhaupt nicht mehr zu erkennen. Bei den anderen von den $^3D_2$-Zuständen ausgehenden Linien

ist der Kurvenverlauf wieder so, daß eine annähernde Übereinstimmung der Anregungsfunktion bei Linien mit gleichem Anfangsniveau besteht (Fig. 13). Gleiche Anregungsfunktionen besitzen also $2\,^3P_1 - 3\,^3D_2$, $2\,^3P_1 - 3\,^3D_2$ und $2\,^1P_1 - 3\,^3D_2$ oder $2\,^3P_1 - 4\,^3D_2$, $2\,^3P_2 - 4\,^3D_2$ und $2\,^1P_2 - 4\,^3D_2$. Die in Fig. 13 angegebenen Vertreter dieser Gruppe waren verhältnismäßig schwach. $2\,^1P_1 - 3\,^3D_2$, $\lambda = 5769$, liegt in einem Bereich, wo die Empfindlichkeit der photographischen Platte nicht ausreichend war. Infolgedessen war auch die Meßgenauigkeit geringer als bei den bisher erwähnten Linien. Das Einsetzen der Anregung konnte zum Teil erst ein Stück oberhalb der berechneten Anregungsspannung beobachtet werden. Der wahrscheinliche Verlauf der Anregungsfunktion zwischen Anregungsspannung und dem ersten Beobachtungspunkt ist punktiert eingezeichnet. $2\,^1P_1 - 3\,^3D_2$ und $2\,^1P_1 - 4\,^3D_2$ sind Interkombinationslinien vom Triplett- zum Singulettsystem. Der Charakter der Anregungsfunktion ist auch hier durch die Anfangsterme der Linien bestimmt.

Die Übereinstimmung der Anregungsfunktionen für verschiedene Glieder einer Serie konnte auch im Singulettsystem festgestellt werden. Von allen beobachteten Linien waren hier die von den $^1D_2$-Zuständen ausgehenden die intensivsten. Fig. 14 zeigt sechs Glieder der ersten Nebenserie $2\,^1P_1 - m\,^1D_2$. Charakteristisch für diese und auch die anderen Singulettlinien ist ein flaches, breites Anregungsmaximum verhältnismäßig weit oberhalb der Anregungsspannung. Infolge der Breite des Maximums ist eine genaue Bestimmung der Optimalgeschwindigkeit der Elektronen nicht möglich. Eine Verschiebung des Maximums bei höheren Seriengliedern ließ sich deshalb auch nicht nachweisen. Für die Linien der $^1D_2$-Zustände liegt das Anregungsmaximum zwischen 25 und 35 Volt. Von den $^1D_2$-Termen führen außerdem noch starke Interkombinationslinien nach dem Triplettsystem. Es konnten beobachtet werden die Linien der Zusammensetzung $2\,^3P_2 - m\,^1D_2$ und $2\,^3P_1 - m\,^1D_2$. Der Verlauf der Anregungsfunktionen dieser Interkombinationslinien stimmt vollständig überein mit den von den $^1D_2$-Termen ausgehenden übrigen Singulettlinien (Fig. 15). Es wird auch hier wieder bestätigt, daß der Charakter der Anregungsfunktion nur durch das Anfangsniveau der Linien bestimmt wird. Interkombinationslinien bilden keine Ausnahmen. $2\,^3P_2 - 3\,^1D_2$, $\lambda = 3663{,}28$ und $2\,^3P_2 - 3\,^3D_1$, $\lambda = 3662{,}88$, ebenso $2\,^3P_1 - 3\,^3D_1$, $\lambda = 3131{,}56$ und $2\,^3P_1 - 3\,^1D_2$, $\lambda = 3131{,}84$ konnten spektrographisch nicht getrennt werden. Die Anregungsfunktion ist also in jedem Falle als Resultierende beider Linien anzusehen. Bei der gemeinsamen Anregungsfunktion von 3131,56 und 3131,84 sind Triplett- und Singulettypus der Anregungsfunktoin überlagert zu er-

kennen. Die beiden Intensitätsmaxima liegen bei 12 und 30 Volt. Aus dem Verlauf der resultierenden Anregungsfunktion geht hervor, daß von beiden Linien die Interkombinationslinie $2\,^3P_1 - 3\,^1D_2$ die intensivere ist. Dagegen konnte das Triplettmaximum von 3662,88 aus der Summe der beiden überlagerten Anregungsfunktionen nicht nachgewiesen werden.

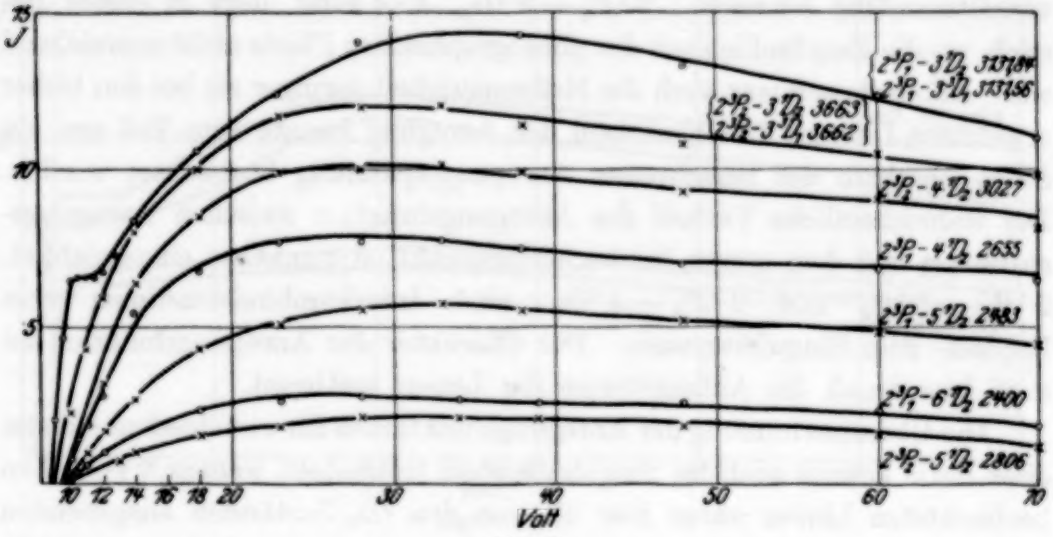


Fig. 15.

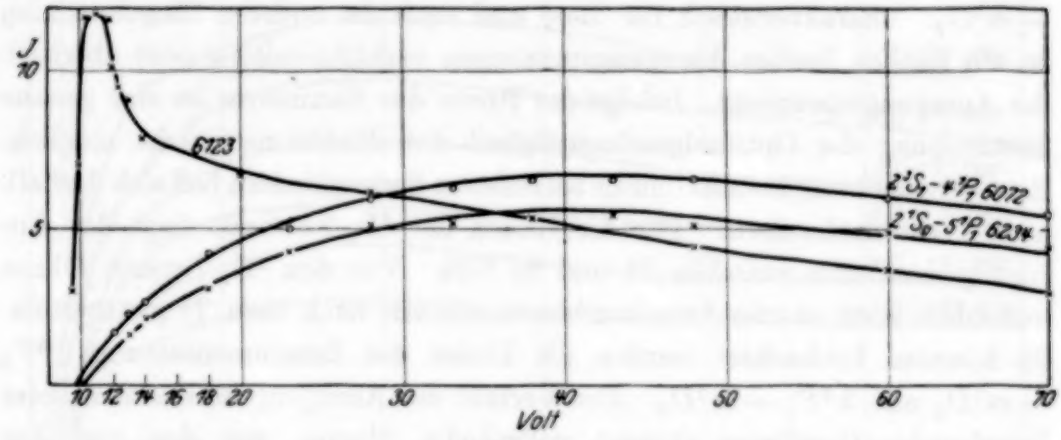


Fig. 16.

Daraus folgt, daß $2\,^3P_2 - 3\,^3D_1$ im Verhältnis zu $2\,^3P_2 - 3\,^1D_2$ sehr schwach ist. Dieser Schluß ist berechtigt, weil auch die auf $2\,^3P_2 - 3\,^3D_1$ folgende Linie $2\,^3P_2 - 4\,^3D_1$ spektrographisch nicht mehr festgestellt werden konnte, während die auf $2\,^3P_2 - 3\,^1D_2$ folgenden höheren Linien $2\,^3P_2 - 4\,^1D_2$ und $2\,^3P_2 - 5\,^1D_2$ noch als mittelstarke Linien vorhanden waren.

Von den Linien der $^1P_1$-Zustände wurden beobachtet $2\,^1S_0 - 5\,^1P_1$ und $2\,^3S_1 - 4\,^1P_1$ (Fig. 16). Die Linien gehören dem roten Teil des Spektrums an ($\lambda = 6234$ und 6072). Die Belichtungszeiten der einzelnen Auf-

nahmen mußten in diesem Spektralbereich wegen der geringeren Empfindlichkeit der photographischen Platte bis auf 2 Stunden ausgedehnt werden. Verwendet wurden Ilford panchromatic plates. Das Intensitätsmaximum dieser Linien wurde bei 45 Volt erreicht, am spätesten von allen Quecksilberbogenlinien. Der Kurvenverlauf der Anregungsfunktion ist glatt und zeigt keine besonderen Einzelheiten. Auf einigen genügend lange belichteten Aufnahmen war außerdem noch $2\,^3S_1 - 5\,^1P_1$ schwach angedeutet. Die Linie konnte nicht ausphotometriert werden, doch ließ die Schwärzung der photographischen Platte ein Maximum bei ungefähr 45 Volt erkennen.

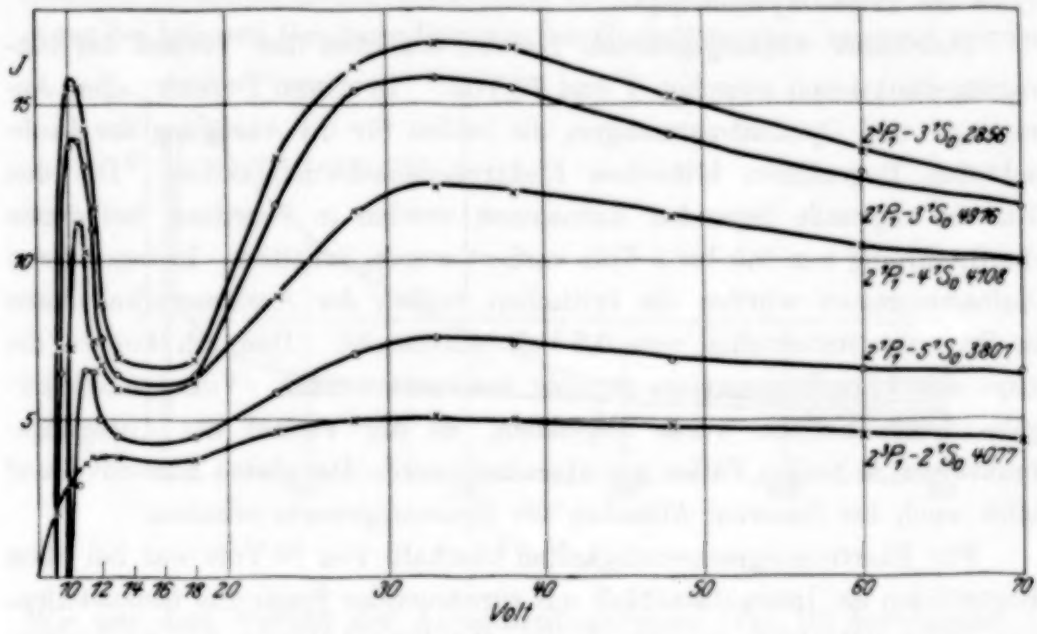


Fig. 17.

Ein vollständig von den bisher erwähnten Linien abweichendes Verhalten wurde bei den von den $^1S_0$-Termen ausgehenden Linien (Fig. 17) beobachtet. Die Anregungsfunktion zeigt in ihrem Verlauf zwei deutlich voneinander getrennte Maxima. Das erste Maximum liegt 1 bis 2 Volt hinter der Anregungsspannung. Es besitzt die ausgeprägte Steilheit der Maxima der Triplettlinien und verschiebt sich bei höheren Seriengliedern nach größeren Voltgeschwindigkeiten. Die Anregungsfunktion hat bis ungefähr 15 Volt Triplettcharakter, dann steigt sie aber wieder an und erreicht allmählich wie die anderen Singulettlinien ein flaches Maximum bei 35 bis 40 Volt. Eine gute Übereinstimmung der Anregungsfunktionen liegt bei $2\,^1P_1 - 3\,^1S_0$, $2\,^1P_1 - 4\,^1S_0$, $2\,^1P_1 - 5\,^1S_0$ und $2\,^3P_1 - 3\,^1S_0$ vor. Der Verlauf der Anregungsfunktion von $2\,^3P_1 - 2\,^1S_0$ weicht von dem der übrigen $^1S_0$-Linien etwas ab. Das Höhenverhältnis der beiden Maxima hat zwar un-

gefähr den gleichen numerischen Wert wie bei den Linien der anderen $^1S_0$-Zustände, aber das sonst zwischen den beiden Maxima auftretende Minimum ist nur schwach angedeutet. Vielleicht ist eine Erklärung darin zu sehen, daß der $2\,^1S_0$-Zustand als tiefster $^1S_0$-Zustand eine größere Anregungswahrscheinlichkeit durch Übergänge von höheren Niveaus besitzt als die übrigen $^1S_0$-Terme.

Für die Linie $\lambda = 6123$ (Fig. 16) war eine Termbezeichnung nicht bekannt. Das Intensitätsmaximum wurde bei 11 Volt festgestellt. Der Verlauf der Anregungsfunktion läßt erwarten, daß das Anfangsniveau dieser Linie im Triplettsystem liegt.

Die bisher wiedergegebenen Kurven brachten den Verlauf der Anregungsfunktionen zwischen 7 und 70 Volt. In diesen Bereich fallen Anregungs- und Optimalspannungen, die beiden für die Anregung der beobachteten Bogenlinien kritischen Elektronengeschwindigkeiten. Die den Kurven zugrunde liegenden Aufnahmen wurden in Schritten, bei denen die Spannung von 0,5 bis 5 Volt variiert wurde, erhalten. In besonderen Aufnahmereihen wurden die kritischen Stellen der Anregungsfunktionen in Spannungsintervallen von 0,2 Volt untersucht. Dadurch konnte die Lage der Anregungsmaxima genauer bestimmt werden. Von der Wiedergabe dieser Kurven wurde abgesehen, da der Verlauf der Anregungsfunktionen in beiden Fällen gut übereinstimmte. Der glatte Kurvenverlauf blieb auch bei feinerem Abtasten der Spannungswerte erhalten.

Für Elektronengeschwindigkeiten oberhalb von 70 Volt war bei allen Bogenlinien ein Intensitätsabfall mit zunehmender Spannung festzustellen. Der Intensitätsabfall war für Linien mit Singulettypus der Anregungsfunktion stärker als für Linien mit Triplettypus. In Fig. 18 sind die Anregungsfunktionen einer Triplett- und Interkombinationslinie mit Singulettanfangsniveau im Geschwindigkeitsbereich von der Anregungsspannung bis zu 500 Volt wiedergegeben. Zum Vergleich wurden die beiden Linien $2\,^3P_1 - 5\,^3D_2$, $\lambda = 2482{,}01$, und $2\,^3P_1 - 5\,^1D_2$, $\lambda = 2483{,}83$ ausgewählt. Man kann annehmen, daß die Empfindlichkeit der photographischen Platte für beide Linien wegen der benachbarten Lage übereinstimmt. Infolgedessen läßt sich aus der Schwärzung das Intensitätsverhältnis beider Linien feststellen. In Fig. 18 sind die Anregungsfunktionen im richtigen Ordinatenverhältnis gezeichnet. Es ist deutlich der Unterschied zwischen dem spitzen Triplettmaximum und dem breiten Singulettmaximum zu erkennen. Anstieg und Abfall der Triplettlinie liegen in der nächsten Umgebung der Optimalgeschwindigkeit. Oberhalb von 100 Volt ist der Intensitätsabfall kaum noch merklich. Der Abfall der Interkombinationslinie vom Singulett-

anfangsniveau erstreckt sich auf einen viel größeren Bereich. Das Intensitätsverhältnis beider Linien ist oberhalb von 300 Volt nahezu konstant. Die Anregungsfunktionen aller übrigen Bogenlinien sind in dem Bereich von 100 bis 500 Volt in guter Übereinstimmung mit den beiden erwähnten Beispielen. Die Linien mit Singulettanfangsniveau besitzen Singulettypus und die mit Triplettanfangsniveau Triplettypus der Anregungsfunktion. Ausnahmen bestehen nur für die Linien der $3\,^3D_2$- und $4\,^3D_2$-Zustände, die im Verlauf der Anregungsfunktion mit den Singulettlinien übereinstimmen.

In der Literatur findet man häufig die Ansicht vertreten, daß bei niederen Elektronengeschwindigkeiten vorwiegend das Triplettsystem, dagegen bei höheren Geschwindigkeiten das Singulettsystem angeregt werden.

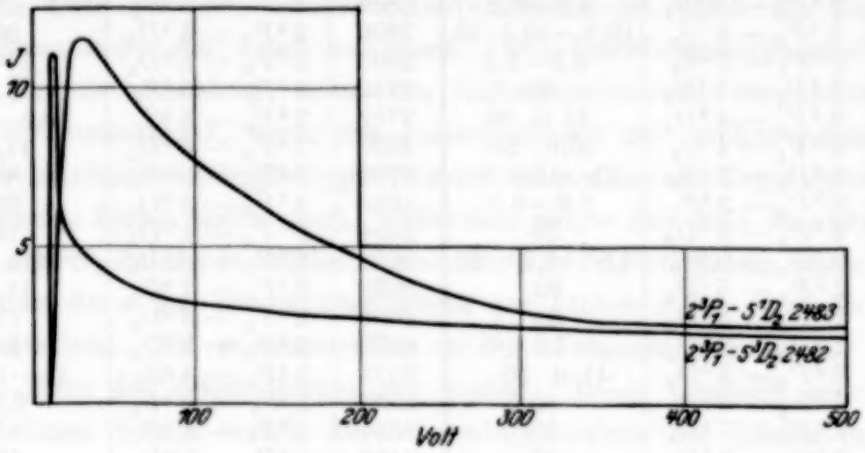


Fig. 18.

Wie aus dem Verlauf der Anregungsfunktionen (Fig. 18) hervorgeht, ist diese Angabe nur für einen gewissen Spannungsbereich berechtigt. Für Quecksilber besitzen z. B. Triplett- und Singulettlinien wieder oberhalb von 300 Volt gleiche Anregungswahrscheinlichkeit.

Frühere experimentelle Ergebnisse (Franck, Jordan*) deuten darauf hin, daß hinter dem ersten Anregungsmaximum noch ein zweites flaches Maximum bei ungefähr 100 Volt zu erwarten sei. Unsere Versuche zeigen, daß sicher dieses zweite Maximum nicht vorhanden ist.

Zusammenfassung der Ergebnisse für Bogenlinien. Eine Zusammenstellung aller für Bogenlinien gefundenen Anregungsmaxima ist in Tabelle 1 gegeben. Aus dem Kurvenverlauf der Anregungsfunktionen ließen sich folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen:

Im Bereich zwischen 7 und 500 Volt zeigten die meisten der beobachteten Linien ein Anregungsmaximum. Ausnahmen bildeten nur die

* J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße.

Linien der $^1S_0$- und der unteren $^3D_2$-Zustände. Bei ihnen ließ sich im Verlauf der Anregungsfunktion ein doppeltes Maximum nachweisen.

Tabelle 1. Bogenlinien.

Wellenlänge Å	Termbezeichnung	Maximum der Ausbeute (Volt)	Wellenlänge Å	Termbezeichnung	Maximum der Ausbeute (Volt)
6234	$2\,^1S_0 - 5\,^1P_1$	45	3027	$2\,^3P_2 - 4\,^1D_2$	30
6123	?	11	3023	$2\,^3P_2 - 4\,^3D_2$	12 u. 30
6072	$2\,^3S_1 - 4\,^1P_1$	45	3021	$2\,^3P_2 - 4\,^3D_3$	11,2
5790	$2\,^1P_1 - 3\,^1D_2$	30	2968	$2\,^3P_0 - 3\,^3D_1$	12
5769	$2\,^1P_1 - 3\,^3D_2$	11 u. 30	2925	$2\,^3P_2 - 4\,^3S_1$	11—11,2
5675	$2\,^3S_1 - 5\,^1P_1$	45	2893	$2\,^3P_1 - 3\,^3S_1$	10,5—10,6
5461	$2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$	9,2—9,5	2856	$2\,^3P_1 - 3\,^1S_0$	10,2—10,5; 35
4916	$2\,^1P_1 - 3\,^1S_0$	10,2—10,5; 35	2806	$2\,^3P_2 - 5\,^1D_2$	30
4358	$2\,^3P_1 - 2\,^3S_0$	9,2—9,5	2803	$2\,^3P_2 - 5\,^3D_3$	11,5—11,6
4347	$2\,^1P_1 - 4\,^1D_2$	30	2759	$2\,^3P_2 - 5\,^3S_1$	11,5
4339	$2\,^1P_1 - 4\,^3D_2$	12 u. 30	2752	$2\,^3P_0 - 3\,^3S_1$	10,5—10,6
4108	$2\,^1P_1 - 4\,^1S_0$	10,6; 35	2698	$2\,^3P_2 - 6\,^3D_3$	11,7
4077	$2\,^3P_1 - 2\,^1S_0$	11—12 u. 35	2700	$2\,^3P_2 - 6\,^1D_2$	30
4047	$2\,^3P_0 - 2\,^3S_1$	9,2—9,5	2655	$2\,^3P_1 - 4\,^1D_2$	30
3906	$2\,^1P_1 - 5\,^1D_2$	30	2654	$2\,^3P_1 - 4\,^3D_1$	12
3801	$2\,^1P_1 - 5\,^1S_0$	11—11,2 u. 35	2652	$2\,^3P_1 - 4\,^3D_2$	12 u. 30
3704	$2\,^1P_1 - 6\,^1D_2$	30	2639	$2\,^3P_2 - 7\,^3D_3$	11,9
3663	$2\,^3P_2 - 3\,^1D_2$	30	2603	$2\,^3P_2 - 8\,^3D_3$	12
3662	$2\,^3P_2 - 3\,^3D_1$	12	2578	$2\,^3P_2 - 9\,^3D_3$	12
3654	$2\,^3P_2 - 3\,^3D_2$	11 u. 30	2576	$2\,^3P_1 - 4\,^3S_1$	11—11,2
3650	$2\,^3P_2 - 3\,^3D_3$	10,5	2537	$1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$	6,5
3592	$2\,^1P_1 - 7\,^1D_2$	30	2534	$2\,^3P_0 - 4\,^3D_1$	12
3524	$2\,^1P_1 - 8\,^1D_2$	30	2482	$2\,^3P_1 - 5\,^3D_2$	12
3341	$2\,^3P_2 - 3\,^3S_1$	10,5—10,6	2464	$2\,^3P_0 - 4\,^3S_1$	11—11,2
3131	$2\,^3P_1 - 3\,^1D_2$	30	2446	$2\,^3P_1 - 5\,^3S_1$	11,5
3131	$2\,^3P_1 - 3\,^3D_1$	12	2400	$2\,^3P_1 - 6\,^1D_2$	30
3125	$2\,^3P_1 - 3\,^3D_2$	11 u. 30	2399	$2\,^3P_1 - 6\,^3D_2$	12

Innerhalb der Meßgenauigkeit war eine Übereinstimmung der Anregungsfunktionen aller vom gleichen Anfangsniveau ausgehenden Linien vorhanden.

Linien verschiedener Serien besitzen verschiedene Anregungsfunktionen.

Abgesehen von den Linien mit doppeltem Intensitätsmaximum besteht ein deutlicher Unterschied zwischen den Linien des Triplett- und Singulettsystems. Die Anregung der Triplettlinien erreicht ein steiles Maximum kurz oberhalb der Anregungsspannung, während die maximale Anregung der Singulettlinien erst verhältnismäßig weit oberhalb der Anregungsspannung zwischen 30 und 50 Volt erfolgt. Dem steilen Anstieg der Anregungsfunktion der Triplettlinien entspricht ein ebenso steiler Abfall bis ungefähr 20 Volt. Oberhalb von 20 Volt sinkt die Anregungsfunktion nur noch schwach ab. Die Singulettmaxima sind wesentlich

breiter als die Triplettmaxima. Der Hauptabfall der Anregungsfunktionen erstreckt sich bis ungefähr 300 Volt. Oberhalb von 300 Volt verlaufen die Anregungsfunktionen für Singulett- und Triplettlinien annähernd parallel, ebenso ist dann der Intensitätsabfall für Linien beider Systeme kaum noch merklich. Singulett- und Triplettlinien sind von 300 Volt ab auf ungefähr den gleichen Bruchteil ihrer Intensität im Anregungsmaximum reduziert, d. h. die Anregungswahrscheinlichkeit ist für Linien beider Systeme oberhalb von 300 Volt gleich. Der verschiedene Verlauf der Singulett- und Triplettanregungsfunktionen bedingt es, daß im Intervall bis 300 Volt bei niederen Spannungen die Triplettlinien und bei höheren Spannungen die Singulettlinien im Quecksilberspektrum stärker hervortreten.

Das Verhalten der Interkombinationslinien ist durch die Lage des Anfangszustandes der Linie bestimmt. Die Interkombinationslinien besitzen Singulettcharakter, wenn das Anfangsniveau im Singulettsystem, und Triplettcharakter, wenn das Anfangsniveau im Triplettsystem liegt.

Die Maxima vom Triplettypus ließen sich bei allen von Triplettzuständen ausgehenden Linien nachweisen. Außerdem zeigte das erste Maximum der Linien der $^1S_0$-Zustände Triplettcharakter. Im Triplettsystem waren innerhalb einer Serie die Intensitätsmaxima der Linien der unteren Zustände am breitesten. Mit zunehmendem m des Anfangszustandes der Linien wurden auch die Intensitätsmaxima steiler. Beim Vergleich von Linien verschiedener Serien waren die Intensitätsmaxima der Linien der $^3D_3$- und $^3S_1$-Zustände am steilsten.

Die Lage der Maxima ist im Triplettsystem durch die Anregungsspannung der Anfangsterme festgelegt. Die maximale Intensität wird ungefähr 1 bis 2 Volt oberhalb der Anregungsspannung erreicht. Die Maxima der Linien einer Serie folgen also in Abständen hintereinander, die der Differenz der Anregungsspannungen der Anfangszustände entsprechen. Mit zunehmendem m wird der Abstand benachbarter Maxima geringer. Die Differenz zwischen Anregungsspannung und Anregungsmaximum betrug für die Linien der $^3S_1$-Terme 1,5 bis 1,6 Volt, der $^3D_1$-Terme 2 bis 3 Volt, der $^3D_2$-Terme 2 Volt, der $^3D_3$-Terme 1,7 bis 1,8 Volt.

Maxima vom Singulettypus waren bei allen von Singulettzuständen ausgehenden Linien vorhanden. Die zweiten Maxima der Linien der $^3D_2$-Terme zeigten ebenfalls Singulettcharakter. Eine Verschiebung der Anregungsmaxima innerhalb einer Serie konnte wegen der Breite der Maxima nicht nachgewiesen werden. Das Maximum wird erreicht für Linien der $^1D_2$-Terme bei 30 Volt, der $^1S_0$-Terme bei 35 Volt, der $^1P_1$-Terme bei 45 Volt.

Diskussion der Ergebnisse für Bogenlinien. Nach Bohr und Einstein ist die Intensität einer Spektrallinie proportional der Anzahl der Atome, die sich im Anfangszustand der Linie befinden. Sind von dem Anfangszustand mehrere Übergänge möglich, so wird gefordert, daß bei spontaner Emission unter allen Umständen die relativen Intensitäten der entsprechenden Linien gleichbleiben. Die relativen Intensitäten, gemessen durch die Lichtquanten $h\nu$, sind gleich den relativen Werten der Übergangswahrscheinlichkeiten. Das vorhandene Kurvenmaterial steht in gutem Einklang mit dieser Forderung der Bohrschen Theorie. Alle vom gleichen Anfangsniveau ausgehenden Linien besitzen übereinstimmenden Verlauf der Anregungsfunktionen. Daraus folgt, daß das Intensitätsverhältnis dieser Linien und damit auch das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten spannungsunabhängig ist.

Die optische Anregungsfunktion gibt die relative Intensität der Linien in Abhängigkeit von der Spannung, also auch die relative Zahl der Atome, die sich im Anfangszustand einer Linie befinden. Der Anfangszustand kann auf verschiedene Weise erreicht werden. Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen sind besonders drei Möglichkeiten in Erwägung zu ziehen:

1. Die Anregung eines Zustandes wird durch direkten Elektronenstoß bewirkt.

2. Der angeregte Zustand wird durch Übergänge von energetisch höherliegenden Niveaus bei stufenweiser Energieabgabe des Atoms erreicht bei vorheriger Anregung der höheren Zustände durch Elektronenstoß.

3. Die Anregung erfolgt über den Umweg der Ionisation des Atoms mit nachfolgender Rekombination des Ions mit einem Elektron, wobei das Atom über verschiedene angeregte Zustände in den Grundzustand zurückkehrt und die Ionisationsenergie wieder in Form von Strahlung abgibt.

Es ist von Wichtigkeit, zu wissen, welche Art der Anregung vorwiegend stattfindet. Die Lösung dieser Frage entscheidet zugleich, ob die Lichtemission als Stoßleuchten oder Wiedervereinigungsleuchten aufzufassen ist. Wiedervereinigungsleuchten ist nur oberhalb der Ionisierungsspannung möglich. Nach Bartels'* Annahme findet bei einer Energieübertragung auf das Atom durch Elektronenstoß stets nur der Vorgang statt, bei dem das Elektron auf das Atom den größtmöglichen Energiebetrag überträgt. Das bedeutet, daß alle Elektronen mit einer Geschwindigkeit $\geqq$ Ionisierungsspannung ionisierend wirken. Bei vorwiegendem Wiedervereinigungsleuchten wäre zu erwarten, daß die Ionisierungsspannung durch eine Un-

* H. Bartels, ZS. f. Phys. **20**, 398, 1923.

stetigkeit im Kurvenverlauf der Anregungsfunktion zu erkennen wäre. Das Intensitätsmaximum aller Linien müßte auch bei einer Spannung liegen, bei der die Ionisierungswahrscheinlichkeit am größten ist. Der Verlauf der Anregungsfunktion müßte für alle Linien oberhalb der Ionisierungsspannung der gleiche sein.

Diese Forderungen stehen im Widerspruch zu den beobachteten Anregungsfunktionen. Gegen Wiedervereinigungsleuchten sprechen besonders die im Triplettsystem der verschiedenen Spannungen auftretenden steilen Maxima. Es besteht auch kein wesentlicher Unterschied zwischen den Maxima, die oberhalb und unterhalb der Ionisierungsspannung liegen. Wiedervereinigungsleuchten scheint, wenn es überhaupt stattfindet, nur den geringsten Bruchteil der Gesamtintensität auszumachen. Die Maxima können nur dadurch erklärt werden, daß die Anfangsterme der Linien zum größten Teil durch unmittelbaren Elektronenstoß bei den entsprechenden kritischen Elektronengeschwindigkeiten angeregt werden. Es wird der Verlauf der Anregungsfunktion eines Terms mit der optischen Anregungsfunktion der von dem Term ausgehenden Linien im Anregungsmaximum annähernd übereinstimmen. Wieweit Anregung der Terme durch Übergänge von höheren Niveaus stattfindet, läßt sich aus dem Vergleich der Anregungsfunktionen von niederen und höheren Gliedern einer Serie ersehen. Die verbreiterten Maxima der Linien der unteren Zustände werden durch Übergänge von höheren Niveaus nach den Anfangstermen der Linien bedingt sein. Die Linien der oberen Zustände besitzen wegen der Steilheit der Intensitätsmaxima wahrscheinlich fast nur unmittelbare Anregung des Anfangstermes durch Elektronenstoß. Dieser Unterschied der Anregungsfunktionen ist auch zu erwarten; denn die Wahrscheinlichkeit der Anregung eines Termes durch Kaskadensprünge muß für die unteren Zustände am größten sein.

Von den beiden Maxima der Linien der $^1S_0$-Terme ist wahrscheinlich wie bei den übrigen Singulettlinien nur das zweite Maximum bei 35 Volt auf direkte Anregung des Singulettzustandes durch Elektronenstoß zurückzuführen, während das erste Maximum verursacht ist durch Anregung des $^1S_0$-Zustandes durch Interkombinationsübergänge von höherliegenden Triplettzuständen. Die Zahl der Interkombinationsübergänge ist proportional der Zahl der Atome, die sich in den in Betracht kommenden Triplettzuständen befinden. Infolgedessen entsteht zu den Anregungsmaxima der Tripletterme ein paralleles Anregungsmaximum der $^1S_0$-Terme. Bei Annahme dieser Erklärung würde aus dem Kurvenverlauf hervorgehen, daß bei den $^1S_0$-Termen die Anregungswahrscheinlichkeit durch Übergänge

von höheren Niveaus im ersten Intensitätsmaximum von der gleichen Größenordnung ist wie die Anregungswahrscheinlichkeit bei direktem Elektronenstoß im zweiten Maximum. Außerdem bestünde eine relativ große Übergangswahrscheinlichkeit vom Triplettsystem nach den $^1S_0$-Termen. Bei den Linien der $^1D_2$-Zustände sind keine Einflüsse des Triplettsystems zu erkennen. Diese können aber dadurch überdeckt sein, daß die Anregungswahrscheinlichkeit durch Elektronenstoß für die $^1D_2$-Terme größer ist als für die $^1S_0$-Terme, wie aus dem Intensitätsverhältnis der entsprechenden Linien und aus dem Verlauf der Anregungsfunktionen anzunehmen ist.

Man könnte auch bei dem $^1S_0$-Niveau eine doppelte Struktur vermuten, wobei eine Komponente Triplett- und die andere Singulettcharakter besitzt. Feinstrukturuntersuchungen von 4916, $2\,^1P_1 - 3\,^1S_0$ ließen eine intensivere Hauptlinie mit zwei schwächeren Trabanten erkennen. Die Auflösung der Spektrallinie erfolgte mit einer Lummerplatte. Wegen der Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit und aus Mangel an geeigneten lichtstarken Interferenzspektrographen konnte die Beobachtung nur visuell mit einer Hg-Bogenlampe ausgeführt werden.

Die beiden Maxima der Linien der $^3D_2$-Zustände lassen sich auf ähnliche Weise erklären. Das erste Maximum verhält sich wie das der übrigen Triplettlinien. Das zweite Maximum ist nur bei den Linien der $3\,^3D_2$- und $4\,^3D_2$-Zustände merklich vorhanden. Es besitzt Singulettypus der Anregungsfunktion. Wenn man die Anregungsfunktion als Resultierende zweier Komponenten auffaßt, so würde nach höheren Termen zu die Singulettkomponente an Intensität schneller abnehmen als die Triplettkomponente. Durch Feinstrukturuntersuchungen müßte noch festgestellt werden, ob ein Zusammenfallen von mehreren Linien vorliegt. Einleuchtender ist in diesem Falle die Erklärung, daß nicht die Feinstruktur der Linie einen Einfluß hat, sondern daß im ersten Maximum vorwiegend Anregung durch direkten Elektronenstoß vorliegt, während das zweite Maximum durch starke Interkombinationsübergänge vom Singulettsystem nach den $^3D_2$-Termen bedingt ist; denn das zweite Maximum tritt bei den Linien der untersten Zustände am stärksten auf. Die letzte Annahme hat insofern auch Berechtigung, weil gerade die $^3D_2$-Terme große Neigung zu Interkombinationsübergängen besitzen.

Ein Vergleich der Quecksilberanregungsfunktionen und der von Hanle* für Helium gefundenen Anregungsfunktionen zeigt weitgehende Analogien. In beiden Fällen konnten Anregungsmaxima für jede Linie festgestellt werden, ebenso Ähnlichkeiten der Anregungsfunktionen innerhalb einer

* W. Hanle, l. c.

Serie. Der deutliche Unterschied zwischen den steilen, ausgeprägten Triplettmaxima und den breiten, bei höheren Spannungen auftretenden Singulettmaxima ist bei He und Hg vorhanden. Bei beiden Elementen nimmt innerhalb einer Serie die Steilheit der Maxima nach höheren Serien zu. Ein Unterschied zwischen He und Hg besteht darin, daß bei He in allen Fällen nur ein Maximum beobachtet werden konnte, während einige Hg-Linien zwei Intensitätsmaxima zeigten. Eine Verschiebung der Anregungsmaxima innerhalb einer Serie wurde nur bei Hg festgestellt. Im Singulettsystem folgten bei Hg die Anregungsmaxima der Terme in der Reihenfolge: *D*, *S*, *P*, dagegen bei He: *S*, *D*, *P*.

Anregungsfunktionen der Funkenlinien. L. und E. Bloch* konnten bei elektrodenloser Entladung die Linien des ein-, zwei- und dreifach-ionisierten Hg-Atoms unterscheiden. (Bezeichnung: Bogenlinien Hg I, Funkenlinien Hg II, Hg III, Hg IV.) Déjardin**, Eldrigde***, Carroll****, Valasek† ermittelten die Anregungspotentiale des Hg II-, Hg III- und Hg IV-Spektrums. In den kürzlich erschienenen Arbeiten von Paschen†† und Naudé††† gelang die termtheoretische Ordnung des Hg II-Spektrums in ein Dublett- und Quartettsystem; die bisher experimentell gefundenen Anregungsspannungen stimmen ungefähr mit den termtheoretisch berechneten überein.

Einige der beobachteten Anregungsfunktionen von Linien des Hg II-Spektrums sind in Fig. 19 wiedergegeben. Es lassen sich zwei Typen von Anregungsfunktionen erkennen. Die Linien $\lambda = 2847, 2260, 2262$ erreichen ein steiles Anregungsmaximum bei 50 Volt. Diese Linien gehören nach Paschen dem Dublettsystem an. $\lambda = 2947, 2935, 3209$ sind Linien des Quartettsystems. Sie besitzen ein flaches Anregungsmaximum bei 90 bis 100 Volt. Vermutlich werden sich die anderen Linien des Dublett- und Quartettsystems ähnlich verhalten, so daß es möglich ist, Dublett- und Quartettlinien am Verlauf der Anregungsfunktion zu erkennen.

Im Hg III-Spektrum wurden die Anregungsfunktionen der Linien $\lambda = 4797, 3556, 3312, 3090$ gemessen (Fig. 20). Die Anregungspotentiale dieser Linien liegen nach Déjardin zwischen 45 und 57 Volt. Der Typus der Anregungsfunktion ist für alle Linien übereinstimmend. Das An-

* L. und E. Bloch, Journ. de phys. **4**, 333, 1923.
** G. Déjardin, Ann. d. phys. **2**, 241, 1924; C. R. **183**, 1340, 1926.
*** J. A. Eldrigde, Phys. Rev. **29**, 213, 1927.
**** J. A. Carroll, Phil. Trans. (A) **225**, 357, 1926.
† J. Valasek, Journ. Opt. Soc. **17**, 102, 1928.
†† F. Paschen, Ber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1928, S. 536, Nr. 32.
††† S. M. Naudé, Ann. d. Phys. **3**, 1, 1929.

regungsmaximum wird bei 200 Volt erreicht. Oberhalb von 300 Volt fällt die Anregungsfunktion schwach ab.

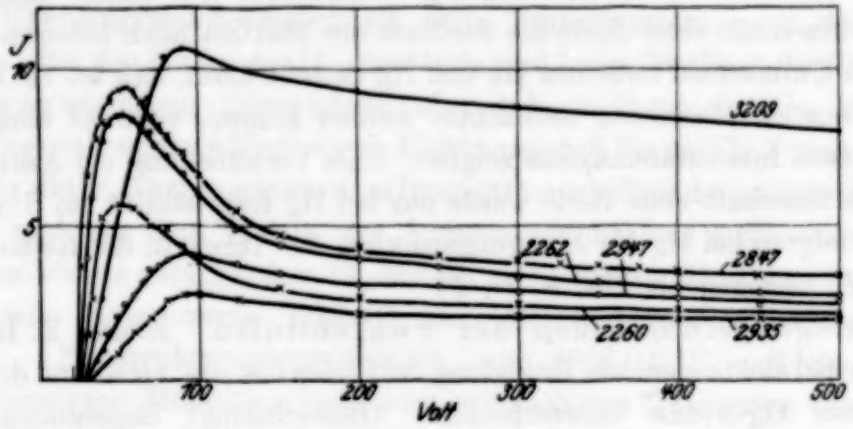


Fig. 19.

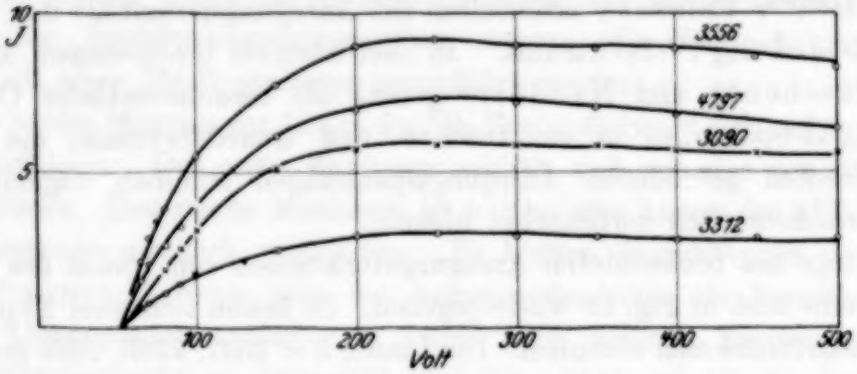


Fig. 20.

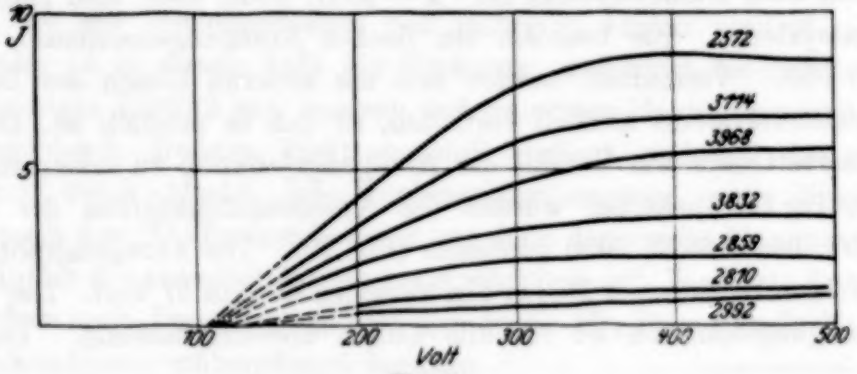


Fig. 21.

Die Linien des Hg IV-Spektrums (Fig. 21) erreichen bei 300 Volt die größte Intensität. Ein Abfall der Anregungsfunktionen nach höheren Spannungen zu war kaum merklich. Valasek hatte die Anregungspotentiale bei 108 und 118 Volt bestimmt. In der vorliegenden Arbeit

wurden die Linien wegen geringerer Intensität erst bei ungefähr 150 Volt beobachtet. Von einer Intensitätssteigerung des Anregungsrohres durch Erhöhung der Elektronenstromdichte und des Dampfdruckes wurde abgesehen, weil die Anregungsbedingungen wegen Raumladungen sonst nicht mehr zu übersehen sind. Der wahrscheinliche Verlauf der Anregungsfunktion zwischen Anregungsspannung und erstem Beobachtungspunkt ist punktiert eingezeichnet. Außer den angegebenen Funkenlinien waren noch schwächere auf der photographischen Platte zu erkennen, die aber wegen der geringen Schwärzung nicht mehr photometrierbar waren. Tabelle 2 gibt noch einmal eine Zusammenstellung der beobachteten Funkenlinien.

Tabelle 2. Funkenlinien.

Hg II-Spektrum		Hg III-Spektrum		Hg IV-Spektrum	
2224	Maximum bei 55 Volt	3090	Maximum bei 200—300 Volt	2572	Maximum bei 400 Volt
2260		3312		2810	
2262		3556		2859	
2847		4797		2992	
2935	Maximum bei 90 Volt			3114	
2947				3832	
3209				3968	

Einfluß von Gasdruck und Elektronenstromdichte. Bei der Bestimmung der Anregungsfunktionen war es notwendig, auch den Einfluß von Gasdruck und Elektronenstromdichte auf die Intensität der Spektrallinien festzustellen. Die Wahl dieser beiden Faktoren entscheidet über die Zahl der Zusammenstöße, die zwischen Elektronen und Atomen im Anregungsrohr stattfinden. Mit Vergrößerung der Stromdichte und des Dampfdruckes wächst die Zahl der Zusammenstöße zwischen Elektronen und Atomen und damit auch die Lichtintensität im Anregungsrohr. Genügend Intensität im Anregungsrohr ist erwünscht, um mit möglichst kurzer Belichtungszeit auszukommen, bei der sich die Konstanz der Apparatur am besten erreichen läßt. Andererseits bilden sich aber bei den zu großen Intensitäten erforderlichen hohen Elektronenstrom- und Dampfdichten leicht positive oder negative Raumladungen im Anregungsrohr, bei denen die Anregungsbedingungen nicht mehr übersehen werden können.

Mit Vergrößerung des Dampfdruckes vermindert sich außerdem die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Damit alle Elektronenstöße unter bekannten Bedingungen erfolgen, muß gefordert werden, daß die Elektronen beim Durchlaufen ihres Weges in der Apparatur nur einmal stoßen, d. h. der Elektronenweg in der Apparatur muß kleiner sein als

die mittlere freie Weglänge der Elektronen. In Tabelle 3 sind nach Seeliger aus den Quecksilberdampfdrucken zwischen 0 bis 85° C die mittleren freien Weglängen der Elektronen gaskinetisch berechnet. Die Länge des Elektronenweges in der Apparatur schwankte bei den einzelnen Rohren zwischen 1,2 bis 2 cm. Mehrfache Stöße der Elektronen müssen darum bei Drucken über $4 \cdot 10^{-3}$ mm Hg schon merklich auftreten. Die Anregungsfunktionen wurden gemessen zwischen 17 bis 85° C. Zur Erzeugung der höheren Temperaturen befand sich das Elektronenstoßrohr in einem elektrisch geheizten Ofen. Temperaturkonstanz wurde dadurch erreicht, daß das Anregungsrohr schon 2 bis 4 Stunden vor der photographischen Aufnahme bei der zu untersuchenden Temperatur in Betrieb gesetzt wurde. Es zeigten sich Übereinstimmungen der Anregungsfunktionen zwischen 17 bis 30° C. Die bei 40° C gemessenen Anregungsfunktionen hatten flachere Maxima. Bei weiterer Temperatursteigerung verflachten sich die Maxima immer mehr. Schließlich verschwanden die Singulettmaxima und bei 80° auch die Triplettmaxima. Die Anregungsfunktionen verliefen dann so, daß mit Erhöhung der Spannung auch die Intensität der Spektrallinien vergrößert wurde. Diese Veränderung des Verlaufes der Anregungsfunktionen bei höherer Temperatur war infolge der mehrfachen Stöße der Elektronen auch zu erwarten und war bedingt durch die Geometrie des Anregungsrohres. Unterhalb von 17° C wurden wegen der dabei erforderlichen sehr langen Belichtungszeit der photographischen Aufnahmen keine Anregungsfunktionen mehr gemessen. Es ist anzunehmen, daß sich die Anregungsfunktionen bei tieferen Temperaturen nicht mehr wesentlich verändern, da die Anregungsfunktionen zwischen 17 bis 30° C übereinstimmten.

Croziers Anregungsfunktionen ergaben sich aus Messungen, bei denen die Temperatur zwischen 80 bis 130° C gewählt wurde. Die starke Streuung

Tabelle 3. Mittlere freie Weglängen der Elektronen.

Temperatur 0°	Dampfdruck des Hg (in mm Hg)	Freie Weglänge der Elektronen (cm)
0	0,000207	45
10	0,000537	17,4
20	0,00131	7,1
30	0,00299	3,1
40	0,00648	1,47
50	0,0134	0,7
60	0,02648	0,35
70	0,05029	0,18
80	0,09204	0,1

der Punkte seiner Kurve ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß infolge des hohen Dampfdruckes die Elektronen mehrfache Stöße ausführten, außerdem werden positive Raumladungen unvermeidlich gewesen sein.

Mit Vergrößerung des Dampfdruckes wächst auch die Wahrscheinlichkeit für gegenseitige Störungen, die zwischen den einzelnen Atomen stattfinden können. Derartige Druckeffekte müßten, ähnlich wie es bei der Fluoreszenzanregung der Fall ist, eine Veränderung der Intensitätsverteilung im Spektrum verursachen. Um festzustellen, ob Druckeffekte bei den vorliegenden Versuchsbedingungen die Intensitäten der Linien beeinflußten, wurde bei konstanter Spannung (20, 100 Volt) und Elektronenstromdichte (10^{-3} Amp./cm^2) die Energieverteilung des Hg-Spektrums bei verschiedenen Drucken (1 bis $4 \cdot 10^{-3}$ mm Hg) untersucht. Der Intensitätsvergleich wurde vorläufig nur ganz roh durchgeführt. Die Belichtungszeiten der einzelnen Aufnahmen wurden so gewählt, daß immer die gleichen Linien annähernd die gleiche Schwärzung auf der photographischen Platte hervorriefen. Die Aufnahmen mußten also um so länger belichtet werden, je geringer der Druck im Elektronenstoßrohr war. Bei einer Druckveränderung zwischen den oben angegebenen Grenzen konnte kein Einfluß auf die Intensitätsverteilung des Hg-Spektrums festgestellt werden. Die gemessenen Anregungsfunktionen können also nicht durch Druckeffekte gefälscht sein. Druckerhöhungen bis zu 10^{-1} mm Hg zeigten, daß die Singulettlinien zugunsten der Triplettlinien geschwächt wurden. Dieses Verhalten ist aber wahrscheinlich zum wenigsten auf Druckeffekte zurückzuführen, sondern auf die durch Druckerhöhung bedingte Verminderung der freien Weglänge der Elektronen. Infolge der mehrfachen Stöße erreichten die Elektronen nur eine Geschwindigkeit, die in Größenordnung der Anregungsspannung liegt und deshalb dem Verlauf der Anregungsfunktionen entsprechend die Triplettlinien wahrscheinlicher anregt als die Singulettlinien.

Um festzustellen, ob eine Abhängigkeit der Anregungsfunktionen von der Wahl der Stromdichte vorlag, wurde bei verschiedenen Aufnahmereihen die Stromdichte zwischen 10^{-4} bis 10^{-2} Amp./cm^2 variiert. Es konnte kein Einfluß der Stromdichte festgestellt werden. Bei hoher Stromdichte besteht die Gefahr der Ausbildung einer negativen Raumladung. Wie schon vorher beschrieben worden ist, konnten negative Raumladungen durch Anwendung der Doppelfeldmethode verhindert werden. Mit Vergrößerung der Stromdichte werden auch kumulative Effekte wahrscheinlicher, d. h. die höheren Terme werden nicht nur direkt durch einmaligen

Elektronenstoß, sondern auch stufenweise durch mehrfachen Stoß angeregt. Im letzten Falle ist die Anregung eines Terms nicht mehr eindeutig. Um zu prüfen, ob bei der Anregung der Atome kumulative Effekte vorlagen, wurde bei gleichbleibender Elektronengeschwindigkeit (20, 100 Volt) und konstantem Dampfdruck (10^{-3} mm Hg) die Elektronenstromdichte zwischen 10^{-4} und 10^{-2} Amp./cm² variiert. Die bei kumulativen Effekten zu erwartende Veränderung der Energieverteilung im Spektrum konnte nicht festgestellt werden. Es zeigte sich innerhalb der Meßgenauigkeit lineare Proportionalität zwischen Stromdichte und Intensität der Spektrallinien. Dieses Ergebnis wurde photographisch für alle gemessenen Bogen- und Funkenlinien und photoelektrisch für die grüne Quecksilberlinie ($\lambda = 5461$) bestätigt. Man kann also annehmen, daß bei den vorliegenden Versuchsbedingungen ein Atom durch einen unelastischen Elektronenstoß entweder angeregt, ein- oder mehrfach ionisiert, ein- oder mehrfach ionisiert und angeregt wird. Bei gleichzeitiger Steigerung der Stromdichte über 10^{-2} Amp./cm² und des Dampfdruckes über 10^{-2} mm Hg ließen sich kumulative Effekte nachweisen, dabei waren bei Elektronengeschwindigkeiten von 20 und 100 Volt die sukzessiven Anregungen für Funkenlinien größer als für Bogenlinien.

Das Intensitätsverhältnis benachbarter Linien. Bei den bisher gebrachten Kurven sind die Ordinaten verschiedener Linien nicht vergleichbar, weil das Intensitätsverhältnis der Linien zueinander nicht bestimmt wurde. Für Linien mit kleinen Frequenzunterschieden kann man annehmen, daß die Empfindlichkeit der photographischen Platte für sie übereinstimmt. Man kann deshalb mit Hilfe der Schwärzungskurve und den Schwärzungen das Intensitätsverhältnis der Linien feststellen. Es sollen im folgenden die Anregungsfunktionen sehr benachbarter Linien gebracht werden, bei denen die Ordinaten das gemessene Intensitätsverhältnis wiedergeben.

Das Intensitätsverhältnis des Hg-Tripletts $2\,^3P_2 - 3\,^3D_{123}$ $\lambda = 3662{,}88$, 3654, 3650 ist aus theoretischen Gründen in der letzten Zeit wiederholt untersucht worden. In Tabelle 4 sind die von Wood*, Ornstein und

Tabelle 4.

λ	3650	3654	3662, 3663
Wood	120	60	12, 50
Ornstein, Burger	100	10,8	7,9
Ende	100	51	53

* R. W. Wood, Phil. Mag. **22**, 466, 1927.

Burger* und Ende** gemessenen Intensitätsverhältnisse angegeben. In der vorliegenden Arbeit und auch bei Ende, Ornstein und Burger wurde die schwache Triplettlinie 3662,88, $2\,^3P_2 - 3\,^3D_1$ nicht von der benachbarten stärkeren Interkombinationslinie 3663,28, $2\,^3P_2 - 3\,^1D_2$ spektrographisch getrennt. Es wurden also die Intensitäten beider Linien zusammen gemessen. Die Anregungsfunktionen von 3650, 3654 und $\left\{\begin{matrix}3662\\3663\end{matrix}\right\}$ sind in Fig. 22 wiedergegeben. Ende stellte ebenfalls bei Elektronenstoßuntersuchungen in Widerspruch zu dieser Arbeit ein spannungsunabhängiges Intensitätsverhältnis fest. Wie aus dem Verlauf der Anregungsfunktionen

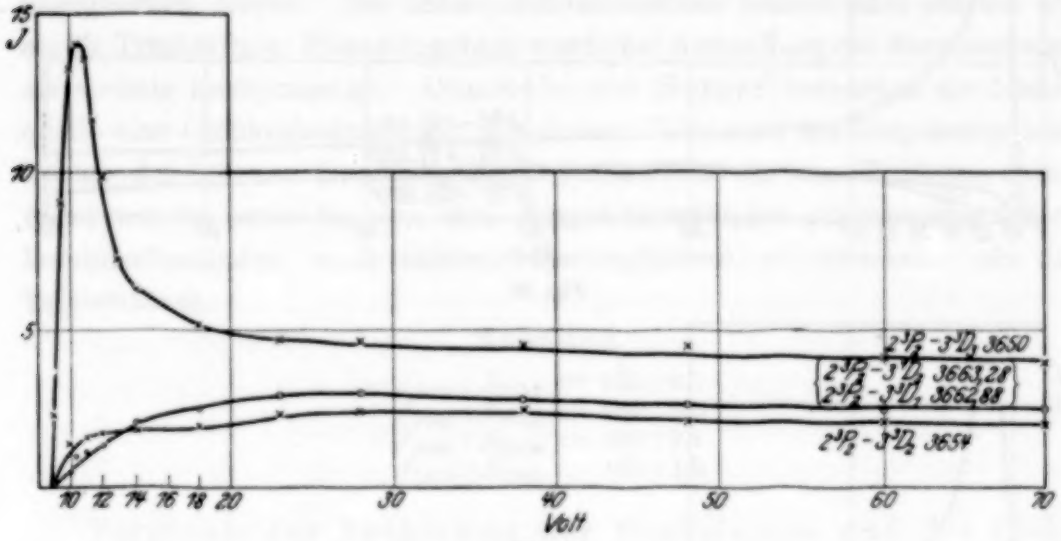


Fig. 22.

ersichtlich ist, wird 3662 vollständig von der stärkeren Interkombinationslinie 3663 überdeckt. 3662 muß wie die anderen von dem $3\,^3D_1$-Zustand ausgehenden Linien Triplettypus der Anregungsfunktion besitzen. Der Verlauf der Anregungsfunktion von 3662 würde dann ähnlich sein wie der von 3650. Daraus folgt, daß das Intensitätsverhältnis dieser beiden Linien sich nicht allzu sehr mit der Spannung verändern wird. Dagegen kann wegen des doppelten Maximums von 3654 eine Spannungsabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von 3656, 3654 und 3662 nicht bestehen. Wenn man annimmt, daß das erste Maximum von 3654 zum größten Teil auf Anregung durch direkten Elektronenstoß und das zweite Maximum auf Anregung durch Übergänge von höheren Termen zurückzuführen ist, so könnte man aus dem Verlauf der Anregungsfunktionen das Intensitätsverhältnis

* L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **40**, 403, 1927.
** W. Ende, l. c.

der drei nur durch direkten Elektronenstoß angeregten Linien abschätzen. Im Anregungsmaximum würden sich die Intensitäten ungefähr verhalten:

$$J_{3650} : J_{3654} : J_{3662} = 100 : 10 : 1.$$

Weiter geht aus dem Verlauf der Anregungsfunktionen hervor, daß das von Ornstein und Burger gemessene Verhältnis von $J_{3650} : J_{3654} : J_{3662,\ 3663}$ im Anregungsmaximum bei Elektronengeschwindigkeiten von

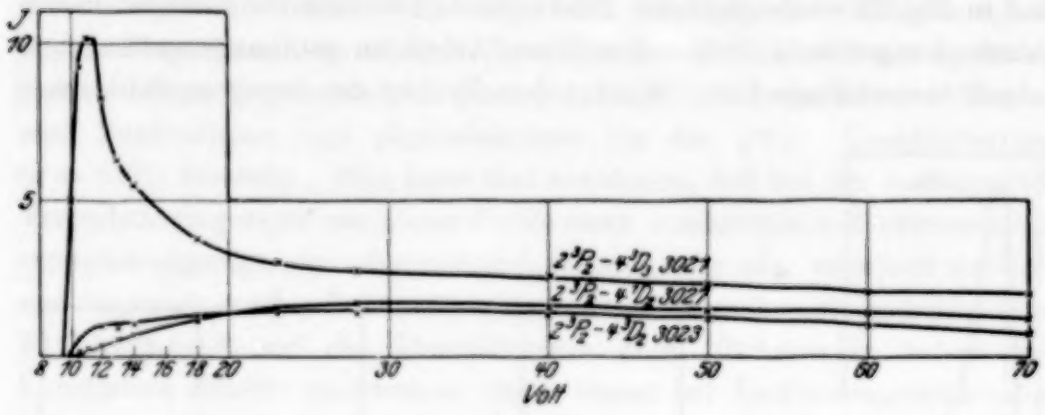


Fig. 23.

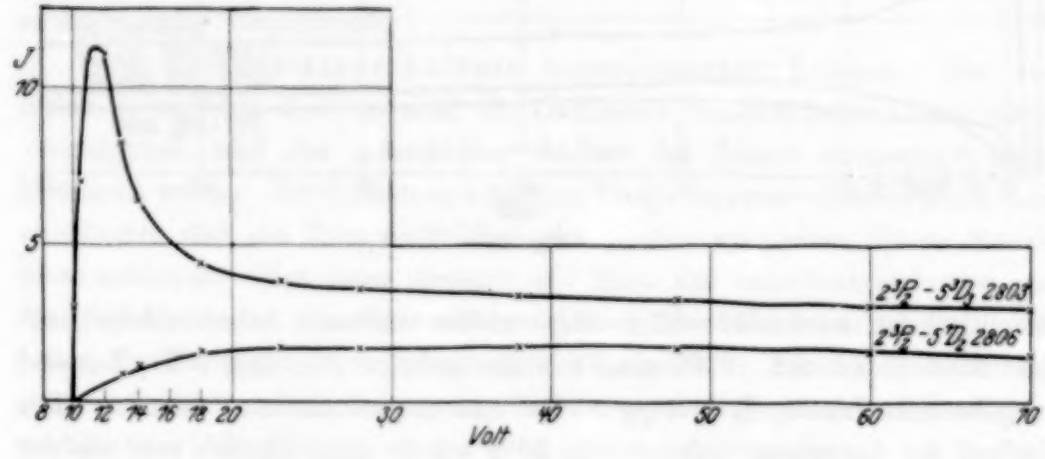


Fig. 24.

11 bis 12 Volt und das von Wood und Ende gemessene Intensitätsverhältnis bei Elektronengeschwindigkeiten von über 40 Volt vorliegt.

Dieselbe Gruppe von Linien wurde auch noch für zwei höhere Glieder der Serie gemessen. Die Anregungsfunktionen im richtigen Ordinatenverhältnis sind in Fig. 23 und 24 wiedergegeben. In der Gruppe $2\,^3P_2$—$4\,^3D_{23}$, $2\,^3P_2 - 4\,^1D_2$ konnten die vier Linien, wie durch die Photographie einer Hg-Lampe festgestellt wurde, getrennt werden. Bei der Aufnahme des Elektronenstoßrohres fehlte die Linie $2\,^3P_2 - 4\,^3D_1$. Die Intensität war so gering, daß sie die Platte nicht mehr schwärzte. Der Verlauf der An-

regungsfunktionen und das Intensitätsverhältnis der Linien waren ähnlich wie bei der ersten Gruppe. In der nächsthöheren Gruppe waren nur noch $2\,^3P_2 - 5\,^3D_3$ und $2\,^3D_2 - 5\,^1D_2$ intensiv genug, um die photographische Platte zu schwärzen. Auch hier sind Verlauf der Anregungsfunktionen und das Intensitätsverhältnis der Linien wie bei den beiden ersten Gruppen. Dieses Ergebnis steht in Widerspruch mit Ornstein und Burger. Beide Autoren untersuchten das Intensitätsverhältnis dieser Linien bei Anwendung der Summenregel auf erweiterte Multipletts mit Interkombinationen. Sie bestimmten das Intensitätsverhältnis von $2\,^3P_2 - m\,^3D_3$ und $2\,^3P_2 - m\,^1D_2$ für mehrere Glieder der Serie und fanden die in Tabelle 5 angegebenen Werte. Die Interkombinationslinie nimmt also stärker ab als die Triplettlinie. Dieses Ergebnis wurde bei Aufstellung der Summenregel als wichtig berücksichtigt. Ornstein und Burger benutzten als Lichtquelle eine Glühkathodenlampe. In diesem Falle wird das Singulettsystem infolge des höheren Druckes stärker geschwächt als das Triplettsystem; dabei werden auch die von den Singulettzuständen ausgehenden Interkombinationslinien nach höheren Seriengliedern zu schwächer als die Triplettlinien.

Tabelle 5.

$$J_{3650} : J_{3663} = 100 : 6{,}1$$
$$J_{3021} : J_{3027} = 100 : 3{,}5$$
$$J_{2803} : J_{2806} = 100 : 2{,}1$$
$$J_{2699} : J_{2701} = 100 : 1{,}5$$

Vergleich des Spektrums der Bogenlampe und des Elektronenstoßrohres. Aus einem Vergleich der Intensitätsverteilung des Hg-Spektrums bei höherem und niederem Dampfdruck lassen sich ähnliche Beziehungen feststellen, wie sie von Ornstein, Burger und Kapuscinski* für He gefunden worden sind. Verglichen wurde die spektrale Energieverteilung eines Elektronenstoßrohres bei 20° C mit einer Hg-Bogenlampe. Den Lichtquellen entsprechen Dampfdrucke von ungefähr 10^{-3} und 700 mm Hg. Beide Spektren wurden bei gleichen Belichtungszeiten photographiert und die Schwärzungen verglichen. Die ungefähr 1000 bis 10000 mal intensivere Hg-Lampe wurde durch eine im Strahlengang befindliche Quarzmattscheibe auf die Intensität eines Elektronenstoßrohres abgeschwächt, damit bei beiden Lichtquellen die Anfangsglieder der Serien auf der photographischen Platte annähernd die gleiche Schwärzung hervorriefen. Beide Spektren unterscheiden sich durch die Energie-

* L. S. Ornstein, H. C. Burger und W. Kapuscinski, ZS. f. Phys. **51**, 34, 1928.

verteilung und die Zahl der beobachteten Spektrallinien. Im Spektrum des Elektronenstoßrohres waren fast doppelt so viel Linien vorhanden als im Spektrum der Hg-Lampe. Infolge des höheren Druckes werden in der Hg-Lampe die höheren Glieder relativ schwächer angeregt, so daß sie photographisch nicht mehr nachweisbar sind. Diese Intensitätsverminderung ist auch zu erwarten, weil bei dem höheren Druck der Hg-Lampe die mittlere freie Weglänge der Elektronen und Ionen sehr klein ist. Von den vielen Zusammenstößen zwischen Elektronen, Ionen und Atomen wird nur ein Bruchteil unelastisch sein. Eine Anregung kann dann erst erfolgen, wenn ein Stoßpartner mindestens über die Energie verfügt, die zur Anregung eines Termes notwendig ist. Soll z. B. der $2\,^3P_0$-Zustand bei Hg durch Elektronenstoß angeregt werden, so wird ein Elektron, wenn es geringere Geschwindigkeit als 4,7 Volt hat, von den anderen Atomen, die sich im Grundzustand befinden, elastisch reflektiert werden. Erst wenn das Elektron eine Geschwindigkeit von 4,7 Volt oder mehr besitzt, kann es den $2\,^3P_0$-Zustand bei einem Zusammenstoß mit einem Atom anregen. Es folgt daraus, daß die Anregung der untersten Zustände bevorzugt ist. Aus einem Vergleich des Spektrums der Hg-Lampe und des Elektronenstoßrohres ist weiter ersichtlich, daß die Intensitätsabnahme innerhalb einer Serie nach höheren Gliedern zu verschieden ist. Die Singulettlinien werden bei hohem Druck mehr geschwächt als die Triplettlinien. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, daß die Anregung der höheren Terme stufenweise durch mehrfache Stöße bewirkt wird. Die ersten angeregten Zustände, die P-Terme, liegen im Triplettsystem energetisch tiefer als im Singulettsystem, infolgedessen ist die Anregungswahrscheinlichkeit für sie und damit für alle anderen Triplettniveaus größer als für die Singulettniveaus. Aus einem Vergleich der Linien der $^3P_1$-, $^3D_2$-, $^3D_3$-Terme bei hohem und niederem Druck ist zu erkennen, daß im ersten Falle die Linien der $^3D_1$- und $^3D_2$-Zustände intensiver sind. Die Tatsache tritt besonders bei den Linien der $^3D_1$-Zustände hervor. Diese gehören im Elektronenstoßrohr zu den schwächsten Linien des Spektrums, dagegen sind sie in der Hg-Lampe verhältnismäßig intensiv. Es ist zur Erklärung anzunehmen, daß infolge der vielen Zusammenstöße in der Hg-Lampe die Atome aus den $^3D_3$-Termen sehr leicht in die $^3D_2$- und $^3D_1$-Zustände befördert werden. Die Linien der $^3S_1$- und $^3D_3$-Zustände verhalten sich in der Intensitätsabnahme innerhalb der Serie bei höherem Druck übereinstimmend. Dagegen ist im Singulettsystem innerhalb der Serie für Linien der $^1S_0$-Niveaus die Intensitätsabnahme viel stärker als für Linien der $^1D_2$-Niveaus. Auch hier ist anzunehmen, daß infolge der vielen Zusammenstöße die Atome

leicht aus den $^1S_0$-Zuständen in die benachbarten $^3S_1$-Zustände befördert werden. Das Verhalten der Interkombinationslinien bei höherem Druck ist durch die Lage des Anfangstermes bestimmt. Die von Siguletttermen ausgehenden Interkombinationslinien sind bei höherem Druck schwächer als die von Triplettermen.

Zusammenfassung. In der Arbeit wurde versucht, die optische Anregungsfunktion, das ist die relative Lichtausbeute von Spektrallinien bei Elektronenstoß, in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Stoßelektronen auf photographischem Wege zu bestimmen. Es konnte für alle beobachteten Linien ein Maximum der Lichtausbeute nachgewiesen werden. Lage und Steilheit der Maxima unterscheiden sich besonders bei Singulett- und Triplettlinien. Die Triplettlinien besitzen ein steiles Maximum kurz oberhalb der Anregungsspannung, die Singulettlinien ein breiteres bei höheren Spannungen. Besondere Gesetzmäßigkeiten der Anregungsfunktionen bestanden bei Linien gleicher Serie. Die Anregungsfunktionen aller vom gleichen Term ausgehenden Linien stimmten überein. Es wurde gezeigt, daß bei den vorliegenden Messungen Druck und Stromdichte keinen Einfluß auf den Verlauf der Anregungsfunktionen besaßen. Es wurden Anregungsfunktionen für Bogen- und Funkenlinien bestimmt. Das Intensitätsverhältnis benachbarter Linien wurde in Abhängigkeit von der Spannung untersucht. Das Spektrum der Hg-Lampe wurde mit dem des Elektronenstoßrohres in bezug auf Energieverteilung qualitativ verglichen.

Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann und besonders Herrn Prof. Dr. W. Hanle (Jena) spreche ich für die Anregung und stetige Förderung der Arbeit meinen herzlichsten Dank aus. Herrn Prof. Dr. G. Hertz (Berlin-Charlottenburg) danke ich für die Überlassung eines Spektralapparates. Der zu den meisten Aufnahmen benutzte Quarzspektrograph war uns von der Firma Leiss, Berlin-Steglitz, freundlichst leihweise zur Verfügung gestellt worden; den für das Sichtbare benutzten Hilgerspektrographen verdanken wir der Helmholtzgesellschaft, einen großen Teil der sonst gebrauchten Apparate der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit fand gemeinsam mit Herrn Prof. Dr. W. Hanle (Jena) eine Bestimmung der absoluten Ausbeute der Quecksilberlinien statt. Es ist beabsichtigt, diese Ergebnisse in einer selbständigen, demnächst erscheinenden Arbeit darzustellen.

Nachtrag. Nach Beendigung der Niederschrift erschien eine vorläufige Mitteilung von K. Siebertz*, ebenfalls über Anregungsfunktionen

* K. Siebertz, Phys. ZS. **31**, 141, 1930.

des Quecksilbers. Siebertz findet für mehrere Linien zwei Maxima der Anregungsfunktion. Doppelte Maxima hatten wir schon früher im Halleschen Institut festgestellt*. Allerdings haben gerade die von Siebertz untersuchten Linien $\lambda = 5461$ und 4358 bei uns nur ein Maximum der Anregungsfunktion. Worin die Diskrepanz zu suchen ist, kann vorläufig noch nicht angegeben werden, da aus der kurzen Mitteilung von Siebertz wenig über experimentelle Einzelheiten zu entnehmen ist. Wir wagen daher nicht zu entscheiden, ob die Diskrepanz einem Mangel unserer Methode oder Störungen bei Siebertz zuzuschreiben ist. Wir möchten nur konstatieren, daß die von uns gemessenen Punkte genügend dicht liegen, unser Maximum mit dem ersten Maximum bei Siebertz zusammenfällt und das zweite Maximum bei Siebertz bei der Ionisierungsspannung liegt. Es ist möglich, daß vorhandene negative Raumladungen im Beobachtungsraum bei der Ionisierungsspannung aufgehoben werden infolge der gebildeten positiven Ionen und daß dann im Beobachtungsraum oberhalb der Ionisierungsspannung ein größerer Elektronenstrom entsteht und deshalb im Verlauf der Anregungsfunktion ein zweites Maximum beobachtet wird.

Halle, Institut für Experimentalphysik.

* W. Hanle, Phys. ZS. **30**, 901, 1929.

Berichtigung

zu der Arbeit: Thermische Ionisation und Entartung. Von Rames Majumdar und Daulat Singh Kothari*.

Der Satz S. 718, Zeile 11 bis 9 von unten, muß heißen:

Wollen wir $\log \frac{n_2}{n_3} = 0$ haben, so muß gelten:

$$13{,}5\, z^2 = 750 \left(\frac{4\pi n}{3}\right)^{1/3} z^{2/3} e,$$

und für $n = 10^{30}$ gibt das $z = 89$.

* ZS. f. Phys. **61**, 712—718, 1930,

Über die Schwingungsformen von Geigenkörpern.

Von **H. Backhaus** in Greifswald.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 4. April 1930.)

Aus Knotenlinienbildern, die an verschiedenen Geigen aufgenommen worden sind, lassen sich Schlüsse auf die Wirkungsweise der Geige und die Bedeutung und den Zweck ihrer einzelnen Teile ziehen. Weiter zeigt es sich, daß der Geigenkörper sich nicht, wie man erwarten sollte, mit wachsender Tonhöhe stärker unterteilt, sondern daß die Unterteilung innerhalb der zwei tiefsten Oktaven zunächst geringer wird, derart, daß sich gute Geigen für bestimmte Frequenzgebiete sogar einem Nullstrahler annähern.

1. Einleitung. Streichinstrumente sind akustische Flächenstrahler. Die von ihnen erzeugten Schallfelder kommen durch Abstrahlung von den schwingenden Teilen des Instrumentes zustande. Hierzu tragen die Saitenschwingungen unmittelbar nur sehr wenig bei; die Hauptwirkung geht vielmehr von den Platten aus, die den Instrumentkörper darstellen, also von Boden und Decke.

Die Tonerzeugung durch den Saitenanstrich hängt ab von der Wahl der Anstrichstelle, dem Bogendruck, der Bogengeschwindigkeit und dem Saitenmaterial. Hierzu kommt natürlich eine gewisse Rückwirkung, die durch das Mitschwingen des Steges und damit des Instrumentkörpers auf die Saitenschwingungen ausgeübt wird. Die Folgen dieser Rückwirkung auf die Saitenbewegung sind aber von denen der Anstrichbedingungen praktisch schwer zu trennen. Man wird also aus der Beobachtung der Saitenbewegung nicht ohne weiteres Schlüsse auf die Eigenschaften des Instrumentes ziehen können.

Anders liegt das mit den Körperschwingungen. Wenn wir annehmen, daß die Erregung, die von der Saitenbewegung durch Vermittlung des Steges auf den Instrumentkörper übertragen wird, rein sinusförmig sei, so wird sich mit der Zeit ein stationärer Zustand stehender Wellen auf dem Instrumentkörper ausbilden, und die Form dieser stehenden Wellen, insbesondere die Form der sich so ergebenden Knotenlinien, wird für das Instrument charakteristisch sein. Hierdurch sind dann die Abstrahlungsverhältnisse für die betreffende Frequenz bedingt. In Wirklichkeit ist ja nun die Erregung des Instrumentkörpers keineswegs sinusförmig. Man kann aber dann die durch die Stegbewegungen dem Instrumentkörper eingeprägte Kraft nach Fourier in Partialschwingungen zerlegen. Da wir nach den vorliegenden Beobachtungen keinerlei Veranlassung haben, daran zu zweifeln, daß die für die Bewegung des Instrumentkörpers geltenden

Differentialgleichungen linear sind, so können wir auch die Körperbewegungen in gleicher Weise nach Fourier analysieren und jede einzelne Teilschwingung der Körperbewegung als Folge der entsprechenden Komponente in der Saitenschwingung auffassen.

Das Ziel aller physikalischen Untersuchungen an Streichinstrumenten muß ja zunächst sein, festzustellen, welche physikalischen Vorgänge das Zustandekommen eines solchen Klanges bedingen, den wir uns als voll und schön klingend zu empfinden gewöhnt haben. Der akustische Teil dieses Problems, nämlich die Frage nach der Struktur solcher Klänge, ist vom Verfasser in früheren Arbeiten behandelt worden*. Hier soll jetzt über Versuchsergebnisse berichtet werden, die zur Klärung der mechanischen Frage beitragen sollen, der Frage nämlich, wie die Schwingungsformen der Instrumentkörper bei verschiedenen Frequenzen und bei Geigen verschiedener Güte aussehen.

2. Die Versuchsanordnung. Es war mehrfach bei früheren Versuchen beobachtet worden, daß eine Geige ihre Klangfarbe sehr stark ändert, wenn die Decke auch nur leicht, z. B. durch einen lose darüberhängenden Draht, belastet wird. Es kam also für die Untersuchung der Körperschwingungen nur eine Methode in Frage, die eine Belastung des Instrumentkörpers möglichst vollständig vermied. Es wurde eine elektrische Methode gewählt, über die schon früher gelegentlich kurz berichtet worden ist**. Sie besteht darin, daß die zu untersuchende Stelle des Instrumentkörpers durch Aufkleben einer dünnen Bronzefolie von 0,5 μ Dicke mit untergeklebtem Zuleitungsdraht zur beweglichen Elektrode eines Meßkondensators gemacht wurde, der eine andere feste Elektrode, bestehend aus einer kreisrunden Messingscheibe, die mittels einer Mikrometerschraube beweglich war, gegenüberlag. Da an manchen Stellen des Instrumentkörpers die Änderungen in der Schwingungsphase von Ort zu Ort ziemlich schnell erfolgen, ist es wünschenswert, die Messung auf einer räumlich möglichst eng begrenzten Stelle vorzunehmen. Es wurden daher die beiden kreisförmigen Belegungen mit einem Durchmesser von nur 0,8 cm gewählt. Die Kapazität dieses kleinen Kondensators berechnet sich dann bei 0,05 cm Elektrodenabstand zu etwa 0,8 cm. Aus dem Meßkondensator und einer auf einen Holzkern gewickelten Kreisringspule von $1{,}5 \cdot 10^5$ cm Induktivität

* H. Backhaus, ZS f. techn. Phys. **8**, 509, 1927; Naturwissensch. **17**, 812, 835, 1929.

** H. Backhaus, ZS. f. techn. Phys. **9**, 491, 1928; s. auch Naturwissensch. **17**, 812, 835, 1929. Dieselbe Methode ist später auch von H. Thoma, ZS. d. Ver. d. Ing. **73**, 639, 1929 zur Feststellung von Schwingungen an Maschinenteilen benutzt worden.

wurde ein Schwingungskreis gebildet, dessen Eigenwellenlänge sich zu rund 200 m ergab. Die Gesamtkapazität, bestehend in der Hauptsache aus Windungskapazität der Spule und Kapazität der Zuleitungen, betrug demnach etwa 68 cm.

Der Schwingungskreis wurde von einem Hochfrequenzsender konstanter Wellenlänge erregt, der so eingestellt war, daß der Arbeitspunkt sich im Ruhezustand des Kondensators auf der steilsten Stelle der Resonanzkurve des Schwingungskreises befand. Auf diese Weise erhielt die Modulation der Hochfrequenz, die durch Verändern der Kapazität des Meßkondensators zustande kam, ihren größten Wert. Die Schaltung ist dieselbe, wie sie seit längerer Zeit für das Rieggersche Hochfrequenzkondensatormikrophon benutzt wird*. Es folgen hierbei also aus den Abstandsänderungen am Meßkondensator Schwankungen in der Amplitude der Hochfrequenzschwingung. Damit die Amplituden dieser Modulationsschwingung, und damit der Modulationsgrad, den Amplituden der beweglichen Elektrode des Meßkondensators proportional bleiben, muß erstens die Schwingungsamplitude am Meßkondensator klein gegen den Elektrodenabstand sein, und zweitens müssen die entstehenden Kapazitätsänderungen so klein bleiben, daß die Resonanzkurve in diesem Bereich als linear angesehen werden kann. Beides ist bei der beschriebenen Anordnung erfüllt. Ein einfacher Versuch zur Ermittlung der Größenordnung der Geigenkörperamplituden mit Mikrometerschraube, die zur Feststellung der Berührung mit elektrischem Kontakt versehen ist, ergibt, daß diese Amplituden immer kleiner als 10 μ sind. Bei sehr kräftigem Anstreichen werden Amplituden von etwa 2 μ erreicht.

Das stimmt auch mit dem Resultat einer anderen Überlegung überein. Wenn man nämlich annimmt, eine Kugel von 15 cm Radius schwinge als Dipol mit einer Amplitude von 1 μ bei einer Frequenz von 300 Hertz, was ungefähr den Verhältnissen bei einer Geige entspricht, so errechnet sich die Druckamplitude in 2 m Entfernung vom Mittelpunkt der Kugel in der Richtung stärkster Strahlung zu 0,2 Dyn/cm^2, was schon eine kräftige Tonempfindung erzeugt.

Einer Abstandsänderung am Meßkondensator um 10 μ würde eine Kapazitätsänderung von 0,015 cm entsprechen. Bei der benutzten Schaltung betrug die Dämpfung des Schwingungskreises $D = \mathfrak{d}/\pi = 0{,}075$, wo $\mathfrak{d} = \pi R/\omega L$ das logarithmische Dekrement ist. Unter diesen Umständen

* F. Trendelenburg, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemenskonzern 4 [2], 200, 1925.

kann man die Resonanzkurve an ihrer steilsten Stelle über einen Bereich von 2 cm Kapazitätsänderung hinweg als linear annehmen.

Den zu erwartenden Modulationsgrad kann man in folgender Weise leicht berechnen: Die Gleichung der Resonanzkurve eines einfachen Schwingungskreises, wenn man die Maximalamplitude gleich Eins setzt, ist bekanntlich

$$J = \frac{1}{\sqrt{1+U^2}},$$

wo

$$U = \frac{\omega L - \frac{1}{\omega C}}{R}$$

ist. Im allgemeinen nimmt man als Variable hierbei ω an; in unserem Falle dagegen ist ω fest, während C variabel ist. Setzen wir den Wert von C, für den U verschwindet, J also seinen Maximalwert annimmt, gleich C_0, so ist

$$U = \frac{1}{D}\left(1 - \frac{C_0}{C}\right), \quad \text{da} \quad D = \frac{\omega L}{R} = R\omega C_0,$$

oder mit einer Genauigkeit, die bei der geringen Breite der Resonanzkurve ausreichend ist:

$$U = \frac{1}{D}\left(\frac{C}{C_0} - 1\right).$$

Wird die Resonanzkurve mit U als Abszisse aufgetragen, so ist die Neigung der Tangente an der steilsten Stelle der Kurve, d. h. die Neigung der Wendetangente:

$$T = \left(\frac{dJ}{dU}\right)_{\max} = \frac{2}{3\sqrt{3}};$$

also wenn C als unabhängige Variable genommen wird:

$$\left(\frac{dJ}{dC}\right)_{\max} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \frac{1}{D C_0}.$$

Da die Amplitude der Resonanzkurve an der steilsten Stelle gleich $\sqrt{\frac{2}{3}}$ ist, so wird also die prozentuelle Änderung der Hochfrequenzamplitude bei 1 cm Kapazitätsänderung:

$$\frac{\sqrt{2}}{3} \frac{1}{D C_0} = \frac{0{,}472}{D C_0},$$

und der Modulationsgrad bei einer Kapazitätsänderungsamplitude ΔC:

$$k = \frac{0{,}472\, \Delta C}{D C_0}.$$

Nehmen wir also an unserem Meßkondensator Bewegungsamplituden der beweglichen Elektrode von 10 μ an, was sicher zu groß ist, demgemäß Amplituden der Kondensatoränderung von 0,015 cm, so erhalten wir einen Modulationsgrad von rund 1,4 ‰. Beim Rieggerschen Kondensatormikrophon, das ja in der gleichen Schaltung verwendet wird, erreichen die Membranamplituden nach Beobachtungen von F. Trendelenburg* keinesfalls die Größe von 0,07 μ. Nehmen wir eine Amplitude von 0,05 μ an, so ist der Modulationsgrad, wenn die Kapazität des Kondensatormikrophons mit 85 cm, der Abstand seiner Belegungen mit 0,01 cm eingesetzt wird, in der gleichen Schaltung 3,5 ‰. Dem entsprach die Beobachtung, daß die Effekte beim Kondensatormikrophon und dem beschriebenen Meßkondensator an der Geige bei mittleren Beanspruchungen von derselben Größenordnung waren. Die modulierte Hochfrequenzschwingung wurde in der üblichen Weise gleichgerichtet und nach Verstärkung in einem fünfstufigen Widerstandsverstärker oszillographisch registriert.

Da es sich im vorliegenden Falle darum handelte, die Bewegungen von ausgedehnten Körpern, der Boden- und Deckplatten von Geigen, zu ermitteln, so wurden zwei identische derartige Apparaturen benutzt, von denen die eine die Bewegungen eines geeignet gewählten Punktes, der während der ganzen Untersuchung eines bestimmten Tones derselbe blieb, aufzeichnete, während die andere zum Registrieren der Bewegungen möglichst zahlreicher Meßpunkte beweglich angeordnet war. Hierzu wurde die zu untersuchende Geige in folgender Weise eingespannt (s. Fig. 1): Auf einer 2 cm dicken Eisenplatte befand sich ein festes Widerlager, das der Form des Kinnhalters entsprach. Die senkrecht stehende Geige wurde mit dem Kinnhalter dagegen gedrückt mittels zweier Druckschrauben, deren Muttern ebenfalls auf der Platte befestigt waren und die am Geigenboden an der Kinnhalterbefestigung und an der Stelle des Unterklotzes angriffen. Weiter stand auf der Eisenplatte, mit ihr verschraubt, ein Rundeisenpfeiler von 3 cm Durchmesser, der eine Klammer trug, mit der der Hals der Geige unmittelbar unter der Schnecke fest gefaßt wurde. Mit dieser Vorrichtung wurde erreicht, daß die Geige sich bei der Untersuchung in einer Stellung befand, die der Haltung beim Spiel insofern entsprach, als nur Teile festgelegt waren, bei denen dies auch in der Spielstellung der Fall ist, andere schwingende Teile aber in ihrer Bewegung nicht gestört wurden. Es gelang, die Instrumente auf diese Weise so festzulegen, daß etwaige

* F. Trendelenburg, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemenskonzern **3** [2], 52, 1924.

Bewegungen infolge der Erschütterungen der ganzen Geige beim Aufsetzen des Bogens bei normalen Verstärkungen nicht mehr störten. Die feste Elektrode des festen Meßkondensators wurde auf der erwähnten Eisenplatte fest angebracht, so daß die Angaben dieses Kondensators von Erschütterungen der Unterlage oder des Bodens unabhängig waren. Die ganze Anordnung stand ihrerseits drehbar auf einer zweiten Eisenplatte, auf der

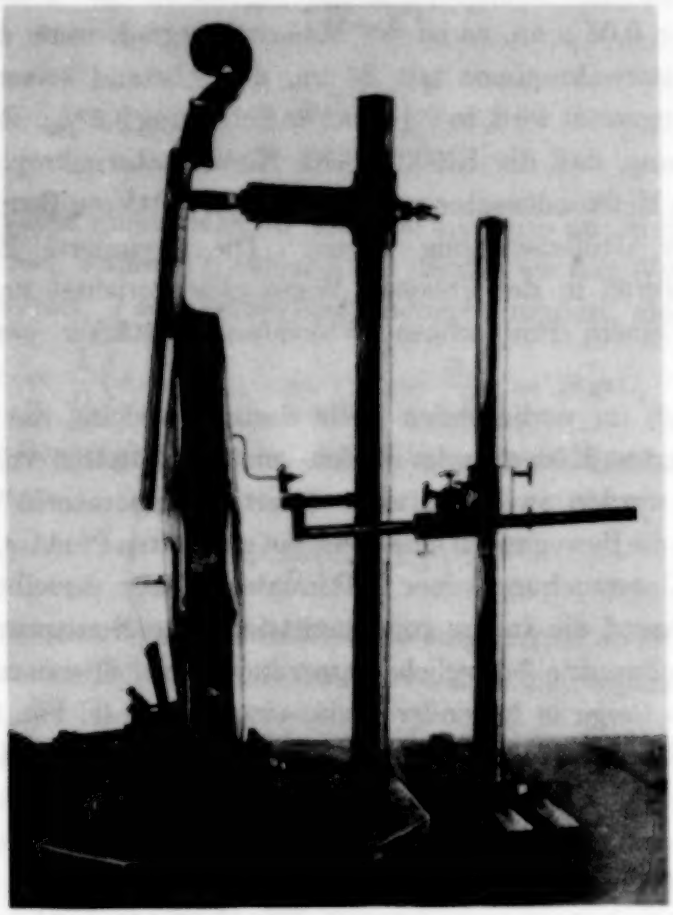


Fig. 1. Versuchsanordnung.

in verschiedenen Stellungen fest verschraubbar das Gestell für die feste Elektrode des beweglichen Meßkondensators sich befand.

Die Bewegungen an dem fest gewählten Vergleichspunkt einerseits und irgendeinem Meßpunkt auf Boden oder Decke andererseits wurden in der beschriebenen Weise auf einem gemeinsamen Filmstreifen registriert. Hierbei muß darauf geachtet werden, daß die Arbeitspunkte in beiden Apparaturen auf derselben Seite der Resonanzkurven liegen, so daß gleichgerichteten Veränderungen der Meßkondensatoren auch gleichgerichtete Veränderungen der Amplituden der Hochfrequenzströme entsprechen.

Fig. 2 und 3 sind Beispiele von so gewonnenen Aufnahmen. Der untere horizontale Strich dient zur Unterscheidung von oben und unten. Die untere Kurve wurde stets von dem festen, die obere von dem beweglichen Meßkondensator gewonnen. Wenn stets derselbe Ton angestrichen wird, so unterscheiden sich die mit dem festen Meßkondensator aufgenommenen Kurven nur insofern voneinander, als die Anstrichbedingungen nicht in jedem Falle die gleichen sind. Diese Unterschiede sind meist wenig beträchtlich. Sie bestehen darin, daß die Anregungen für die einzelnen Partialtöne

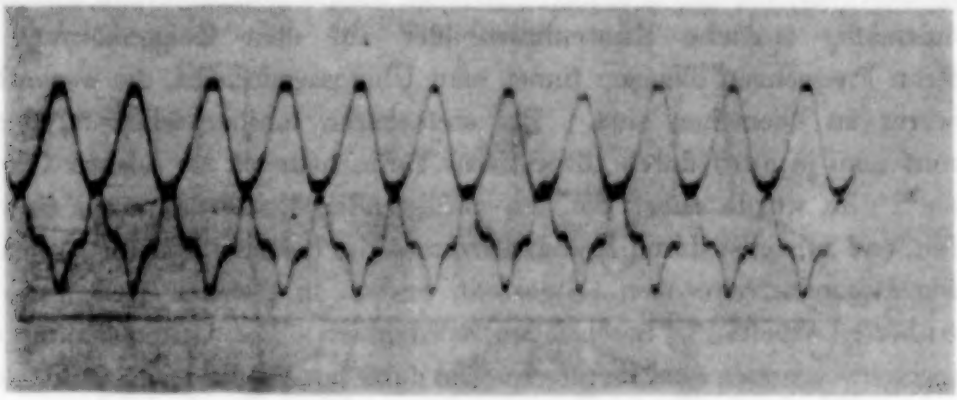


Fig. 2. c_2, 512 Hertz, Phasendifferenz der Grundschwingungen: 182°.

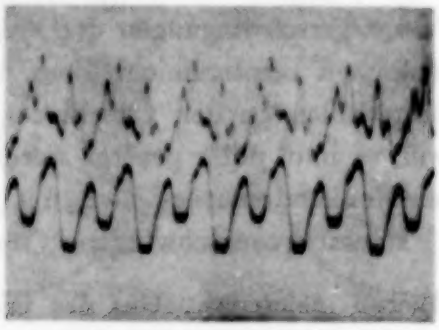


Fig. 3. g_1, 384 Hertz, Phasendifferenz der Grundschwingungen: 0°.

bei zwei verschiedenen Anstrichen nicht mit gleicher Phase und Amplitude erfolgen. Die Unterschiede werden aber dadurch eliminiert, daß man die für den beweglichen Kondensator ermittelten Amplituden und Phasen der Partialschwingungen auf die Amplituden und Phasen am festen Kondensator bezieht.

Man könnte nun erwarten, daß es mit einer Reihe solcher Aufnahmen, die von einem bestimmten Grundton gemacht sind, gelingen muß, die Phasen- und Amplitudenbeziehungen nicht nur für die Grundschwingung, sondern auch für eine Reihe von Oberschwingungen zu gewinnen. Das ist aber nicht gelungen, und zwar aus dem Grunde, weil die Oberschwingungen

ja fast immer beträchtlich schwächer sind als die Grundschwingung und vor allen Dingen in ihrer Stärke relativ zur Grundschwingung sehr von den Anstrichbedingungen abhängen. Man hat also in den Aufnahmen die Amplituden der Oberschwingungen nur sehr teilweise in hinreichender Stärke. Es wurden daher in den bisherigen Untersuchungen nur die Grundtöne berücksichtigt. Hierfür spricht auch noch ein anderer Grund: Einfache übersichtliche Schwingungsformen erhält man nicht für jede Tonhöhe, sondern nur für bestimmte Frequenzen, die man als die Resonanzen des Geigenkörpers bezeichnen kann. Für diese Frequenzen bekommt man verhältnismäßig einfache Knotenlinienbilder auf dem Geigenkörper, bei anderen Frequenzen dagegen findet man Übergangsformen, die wesentlich schwerer zu übersehen sind. Bei einfacheren mechanischen Systemen kommt man ja auch durch theoretische Betrachtungen zu solchen Ergebnissen*. Es wurde daher bei den vorliegenden Untersuchungen so verfahren, daß zunächst durch Klangaufnahmen des betreffenden Instrumentes dessen Resonanzfrequenzen festgestellt wurden in gleicher Weise, wie es in früheren Arbeiten** beschrieben worden ist. Die Untersuchung der Körperschwingungen fand im allgemeinen dann nur bei diesen so ermittelten Resonanzfrequenzen statt. Da den Obertönen dieser Resonanzfrequenzen meist nicht wieder Resonanzen entsprechen, so wird auch aus diesem Grunde die Berücksichtigung der Oberschwingungen der aufgenommenen Kurven meist nicht zu übersichtlichen Knotenlinienbildern führen.

Wenn man die Amplituden an den verschiedenen Meßpunkten miteinander vergleichen will, so muß dafür gesorgt werden, daß die Empfindlichkeit des beweglichen Meßkondensators oder, mit anderen Worten, der Modulationsgrad der Hochfrequenzschwingung für 1 cm Kapazitätsänderung $k = \frac{0{,}472}{DC_0}$ überall gleich ist. Um das praktisch zu erreichen, muß darauf geachtet werden, daß C_0, die wirksame Gesamtkapazität, gleichbleibt. Diese besteht nun nicht allein aus dem Meßkondensator; es kommen vielmehr noch hinzu die Windungskapazität der Spule und die Kapazität der Zuleitungen. Man muß also dafür sorgen, daß die Kapazität der Zuleitungen möglichst klein bleibt und daß sie beim Versetzen des Kondensators von einem Meßpunkt zum anderen konstant bleibt. Hierfür erwies es sich als zweckmäßig, die Zuleitungen zum Meßkondensator, soweit wie es möglich war, ohne die Beweglichkeit des Kondensators zu beschränken, fest zu verlegen und für den beweglichen Teil der Zuleitungen

* Siehe G. Franke, Ann. d. Phys. (5) **2**, 649, 1929.
** Siehe Anmerkung * auf S. 144.

dünnsten Kupferdraht zu verwenden, der auf einer dicken Schnur aufgewickelt wird. Unter Umständen kann man auch C_0 durch Zuschalten einer festen Kapazität vergrößern und damit den Einfluß von Kapazitätsänderungen, die durch das Verlegen der Zuleitungen entstehen, herabsetzen, allerdings auf Kosten der Empfindlichkeit der Meßanordnung. Jedenfalls gelingt es mit diesen Maßnahmen, die Gesamtkapazität beim Versetzen der Meßkondensatoren in ausreichender Weise konstant zu halten. Man erkennt das daran, daß man beim Einstellen des gleichen Kondensatorabstandes auf denselben Punkt der Resonanzkurve wie vor dem Umsetzen

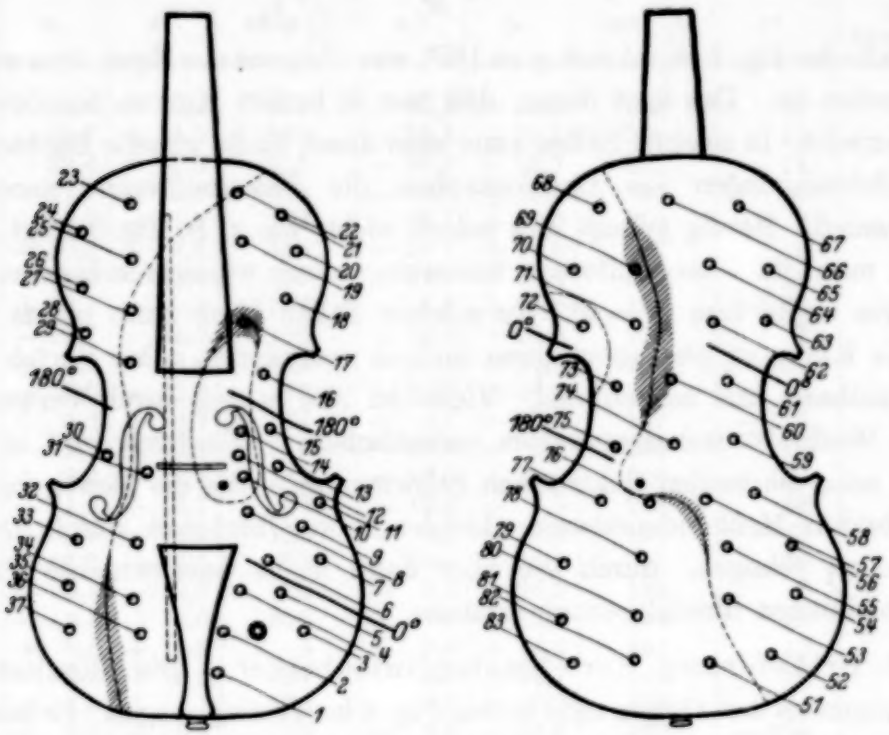


Fig. 4. Geige 1, *g*, 192 Hertz.

kommt, was man mit einem empfindlichen Gleichstrominstrument im Anodenstromkreis des Gleichrichterrohres feststellen kann. Wenn die Apparatur so hergerichtet ist, kann man auch umgekehrt den richtigen Abstand am Meßkondensator dadurch einstellen, daß man durch Drehen an der Mikrometerschraube den Anodenstrom im Gleichrichterrohr auf seinen richtigen Wert bringt. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde auf eine genaue Bestimmung der Schwingungsamplituden verzichtet. Angenähert können die Amplituden aus den Stellungen der Verstärkerregler ermittelt werden. Dies ist für die Aufnahme in Fig. 4 in der untenstehenden Tabelle eingetragen.

Die Ermittlung der Phasen an den verschiedenen Meßpunkten geschah durch Errechnen der Phasendifferenz zwischen den Grundschwingungen am beweglichen und am festen Kondensator. Hierzu wurden aus beiden Kurven der Aufnahmen, von zwei senkrecht übereinander liegenden Punkten beginnend, die Amplituden des Grundtones mit dem Maderschen Analysator ermittelt. Sind dann A_1 bzw. B_1 die Koeffizienten des cos- bzw. sin-Gliedes erster Ordnung für den beweglichen, a_1 und b_1 die entsprechenden Größen für den festen Meßkondensator, so ist die gesuchte Phasendifferenz

$$\varphi = \operatorname{arctg} \frac{A_1}{B_1} - \operatorname{arctg} \frac{a_1}{b_1} .$$

Im Falle der Fig. 2 ergibt sich φ zu 182°, was übrigens der Figur ohne weiteres anzusehen ist. Das liegt daran, daß hier in beiden Kurven der Grundton vorherrscht. In solchen Fällen kann man durch bloße visuelle Beobachtung der Schwingungen am Oszillographen die Phasendifferenz annähernd bestimmen. Häufig gelingt dies jedoch nicht, wie z. B. Fig. 3 zeigt. Hier kann man die Phasendifferenz keineswegs ohne weiteres erkennen. Die Analyse ergibt hier $\varphi = 0°$. In solchen Fällen blieb dann nichts übrig, als die Kurve zu photographieren und zu analysieren. Das Verfahren ist sehr mühsam und zeitraubend. Vielleicht läßt es sich durch Verwendung eines Wechselstromkompensators vereinfachen. Allerdings wird es dann nötig sein, die beiden elektrischen Schwingungen, die die Bewegungen an den beiden Meßkondensatoren abbilden, von Obertönen durch Drosselketten zu reinigen, durch die aber dann leicht unerwünschte Phasenverschiebungen hineinkommen können.

3. Erläuterung der Knotenlinienbilder. Die Resultate der Messungen an drei Geigen sind in den Fig. 4 bis 17 eingetragen. Es handelte sich hierbei nur um moderne Geigen, von denen Geige 1 und 2 als gut beurteilt waren, während es sich bei der Geige 3 um ein Instrument handelte, das nach dem Urteil hervorragender Kenner als vorzüglich zu bezeichnen war.

Es wurden, wie bereits erwähnt, meist nur Aufnahmen bei solchen Tonhöhen gemacht, bei denen man einigermaßen übersichtliche Knotenbilder erwarten konnte. Ausgenommen hiervon sind die Aufnahmen, die auf der G-Seite gemacht worden sind, Fig. 4 bis 7. Trotzdem sind auch in den anderen Bildern die Knotenlinien als solche meist nicht scharf als solche zu erkennen. Wir haben vielmehr überall mehr oder weniger breite Knotenzonen. Das ist verständlich, weil man es ja hier mit Ausbreitungsvorgängen zu tun hat, die mit Dämpfung erfolgen. Hierzu trägt sowohl die Reibung im Holz als auch die Abstrahlung in das Schallfeld bei.

In den Bildern ist die Phase am festen Kondensator überall mit Null angenommen. Der feste Kondensator war stets auf der Decke rechts unten angebracht. Der Ort ist durch einen Doppelkreis bezeichnet, während die Meßpunkte einfache Kreise sind. Die Stelle auf Boden und Decke, wo der Stimmstock aufsitzt, ist durch einen ausgefüllten Kreis angedeutet. Ferner ist die Lage des Baßbalkens gestrichelt eingezeichnet.

Boden und Decke werden durch die Knotenlinien oder Knotenzonen in Gebiete unterteilt, in denen die Phasendifferenzen zu der Schwingung

Decke.

Punkt Nr.	A_1	B_1	arctg $\frac{A_1}{B_1}$	a_1	b_1	arctg $\frac{a_1}{b_1}$	φ^0	Rel. Amplitude
1	− 90,4	− 10,4	263°	− 35,5	− 10,9	253°	10	3,8
2	− 25,7	+ 31,5	321	− 23,8	+ 19,3	309	12	3,2
3	− 32,4	+ 32,9	315	− 38,8	+ 23,7	301	14	1,0
4	+ 17,7	− 12,3	124	− 22,6	+ 15,5	304	0*	0,9
5	+ 12,7	− 11,5	132	− 22,7	+ 19,0	310	− 2*	1,0
6	− 10,2	+ 9,5	313	− 19,4	+ 12,9	304	9	2,4
7	− 38,0	+ 40,7	317	− 32,7	+ 20,4	302	15	4,8
8	+ 2,1	− 9,3	167	− 11,6	+ 40,6	196	− 29	2,8
9	− 11,7	− 34,5	199	− 12,4	− 56,8	192	7	2,4
10	+ 4,6	− 6,9	146	− 21,3	+ 14,6	304	− 158	2,3
11	− 10,0	+ 12,6	322	− 22,8	+ 14,6	303	19	1,3
12	+ 6,8	+ 8,9	37	− 4,1	− 18,8	192	− 155	3,2
13	− 2,3	+ 2,3	315	− 12,6	+ 8,9	305	10	1,2
14	+ 8,4	− 13,2	148	− 18,0	+ 15,0	310	− 162	2,4
15	− 1,8	+ 3,7	334	− 13,4	+ 6,5	296	38	1,0
16	+ 0,9	− 1,5	149	− 5,2	− 17,3	197	− 48	1,3
17	+ 11,7	+ 2,5	78	− 23,4	+ 14,5	302	136	1,4
18	− 3,4	− 9,2	200	− 5,2	− 25,5	192	8	1,3
19	− 14,3	+ 15,0	316	− 27,0	+ 18,5	304	12	0,7
20	+ 0,8	+ 10,8	4	− 3,0	+ 18,0	351	13	0,5
21	− 0,8	+ 14,3	357	− 5,9	+ 22,7	345	12	0,7
22	− 1,5	+ 0,1	274	− 2,0	− 15,0	188	84	0,3
23	+ 8,6	+ 16,2	28	− 7,6	− 33,8	193	− 165	0,3
24	+ 19,8	− 15,5	128	− 25,4	+ 19,7	308	180	1,3
25	− 1,8	+ 9,8	350	− 6,5	− 31,2	192	158	0,7
26	+ 4,9	+ 21,9	13	− 4,2	− 29,2	188	− 175	1,0
27	− 11,3	− 1,4	263	− 13,0	− 39,1	198	65	1,4
28	+ 4,6	+ 18,7	14	− 5,9	− 30,2	191	− 177	1,3
29	− 8,7	− 6,1	235	− 11,1	− 26,6	203	32	1,7
30	+ 2,8	− 4,4	148	− 8,7	+ 26,2	342	166	1,3
31	− 17,2	− 28,1	212	− 5,2	− 19,4	195	17	1,4
32	− 12,8	− 16,2	218	− 12,9	− 48,5	195	23	1,3
33	+ 2,3	+ 12,2	11	− 11,0	− 28,8	201	170	1,0
34	+ 11,1	+ 26,8	22	− 7,9	+ 24,3	342	40	1,4
35	+ 8,0	+ 18,5	23	− 11,0	− 33,0	198	− 175	1,3
36	+ 3,7	+ 13,2	16	− 3,1	+ 21,0	352	24	0,6
37	+ 20,5	− 14,1	124	− 37,6	+ 28,5	307	177	0,7

* Ein Meßkondensator war auf den falschen Ast der Resonanzkurve eingestellt, φ wurde daher um 180° zu groß gemessen.

Boden.

Punkt Nr.	A_1	B_1	arctg $\frac{A_1}{B_1}$	a_1	b_1	arctg $\frac{a_1}{b_1}$	φ^0	Rel. Amplitude
51	+ 5,5	— 1,3	103°	— 19,9	+ 7,5	290°	173	0,8
52	— 7,0	— 2,0	254	— 30,0	— 10,0	252	2	1,0
53	— 5,9	— 0,5	265	— 31,3	+ 2,0	274	— 9	1,0
54	— 24,1	— 6,5	255	— 38,0	— 11,7	253	2	3,4
55	+ 2,0	+ 11,2	10	— 3,9	+ 22,8	350	20	4,0
56	— 34,9	— 28,4	231	— 35,5	— 21,0	239	— 8	1,9
57	— 11,2	— 2,1	259	— 28,3	— 35,5	219	40	2,4
58	— 1,8	+ 24,3	356	— 2,0	+ 53,3	358	— 2	3,4
59	— 26,8	+ 6,9	284	— 14,6	— 8,3	240	44	1,7
60	0,0	+ 13,3	0	— 31,1	0,0	270	+ 90	1,5
61	— 29,9	+ 4,9	279	— 34,6	— 11,8	251	18	2,5
62	— 19,0	+ 1,5	275	— 25,1	— 6,5	256	19	3,0
63	— 52,0	— 5,0	265	— 30,9	— 3,4	264	1	0,8
64	— 25,3	+ 25,2	315	— 31,3	— 9,5	253	62	1,6
65	— 39,0	+ 0,6	271	— 27,3	— 6,4	257	14	1,7
66	+ 26,7	— 15,0	119	+ 48,0	— 36,4	127	— 8	1,8
67	— 53,6	— 9,7	260	— 39,4	— 12,1	253	7	1,8
68	+ 19,0	— 3,2	100	— 36,3	— 34,0	227	— 127	1,6
69	0,0	+ 2,8	0	— 41,9	— 9,2	258	102	0,8
70	+ 16,1	— 1,8	96	— 41,8	— 8,1	259	197	0,6
71	+ 9,1	+ 11,4	39	— 43,2	— 7,8	260	139	1,6
72	+ 0,3	+ 2,0	9	— 0,4	+ 0,6	326	43	2,4
73	+ 15,2	+ 10,1	56	— 31,9	+ 16,1	297	119	1,7
74	— 11,7	— 21,5	209	— 33,8	— 44,6	217	— 8	1,8
75	+ 6,9	— 48,7	172	— 4,4	+ 56,5	356	176	3,4
76	+ 6,5	+ 7,0	43	— 18,2	+ 0,5	272	131	2,0
77	+ 11,2	+ 15,4	36	— 28,0	— 23,0	230	166	1,0
78	+ 11,5	+ 7,9	55	— 15,7	— 2,2	262	153	2,2
79	+ 13,2	— 3,0	103	— 11,5	+ 0,4	272	191	3,0
80	+ 23,6	+ 15,0	58	— 23,2	— 8,0	251	167	3,4
81	+ 43,1	+ 11,3	75	— 26,7	— 12,7	245	190	3,5
82	+ 45,7	+ 1,5	88	— 33,3	— 6,7	259	189	1,4
83	+ 41,0	+ 23,0	61	— 28,7	— 30,5	223	198	3,5

am festen Kondensator mit 0 bzw. mit 180° bezeichnet sind. Die Knotenlinien sind gestrichelt gezeichnet. In Wirklichkeit gilt dies nicht in so strenger Weise. Es finden in diesen Gebieten auch beträchtliche Abweichungen von diesen Phasenwerten statt, und zwar um so stärker, je weniger ausgeprägt die Resonanz bei der betreffenden Frequenz ist. Innerhalb der Knotenzonen findet eine kontinuierliche Phasenänderung um 180° statt. Diese Zonen sind schraffiert, und zwar je nachdem, ob der Phasenwechsel von 0 über + 90 nach + 180° oder von 0 über — 90 nach — 180° erfolgt, entweder von links unten nach rechts oben oder von links oben nach rechts unten.

Außer diesen Knotenzonen finden sich aber noch häufig andere Gebiete, die keine Knotenlinie enthalten, in denen die Phasendifferenzen sich um

Werte von + 90 oder — 90° gruppieren. Solche Gebiete, die wohl darauf hindeuten, daß hier eine Knotenlinie bei einer benachbarten Frequenz liegt, sind in den Abbildungen gestrichelt schraffiert. Der Unterschied zwischen + 90 und — 90° ist hier ebenfalls durch die Richtung der Schraffierung angegeben, in gleicher Weise wie bei den Knotenzonen.

Aus der vorstehenden Tabelle, die der Fig. 4 entspricht, ist zu ersehen, in welcher Weise die Knotenlinienbilder gewonnen wurden. In Spalte 2 und 3 sind die mit dem Analysator gewonnenen Fourierkoeffizienten erster Ordnung für den beweglichen Meßkondensator eingetragen, in Spalte 5 und 6 die entsprechenden Koeffizienten für den festen Meßkondensator.

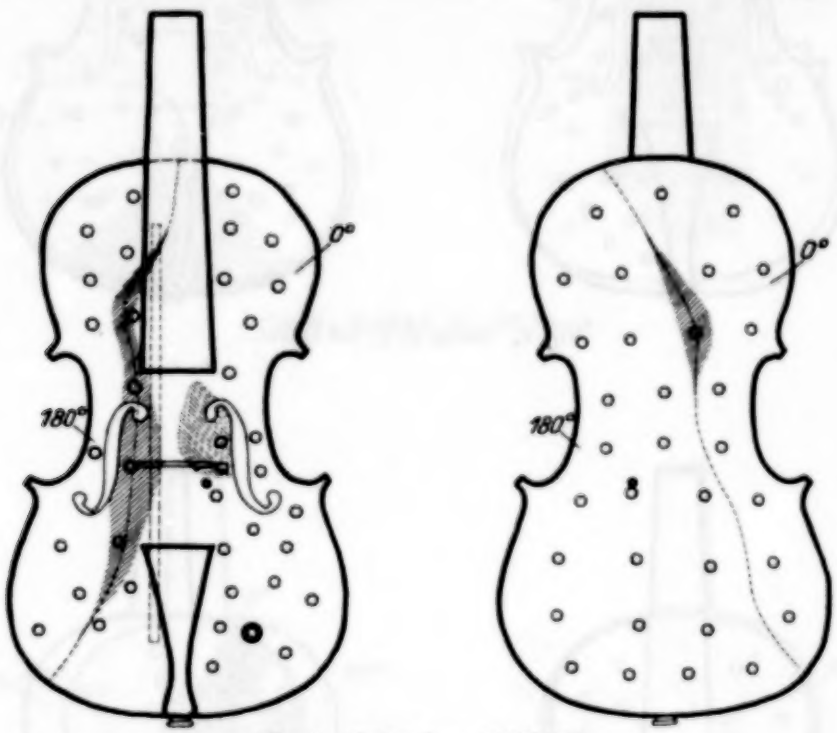


Fig. 5. Geige 2, *g*, 192 Hertz.

Die Spalten 4 und 7 enthalten die daraus berechneten Phasen, Spalte 8 die gesuchte Phasendifferenz. Schließlich sind in Spalte 9 die aus den erforderlichen Verstärkungsgraden ermittelten Relativwerte der Schwingungsamplituden des Geigenkörpers eingetragen.

4. Diskussion der Ergebnisse. Durch die in den Fig. 4 bis 17 dargestellten Knotenlinienbilder werden die Ansichten bestätigt und ergänzt, die man sich bisher über die Wirkungsweise der Geige gemacht hat*. Die beiden Stegfüße sind in der Tat in ihrer Bewegung überall um 180° gegeneinander phasenverschoben. Die Erregung der Geige geschieht also auf

* Vgl. hierzu H. Backhaus, Naturwissensch. 17, 811 ff., 1929.

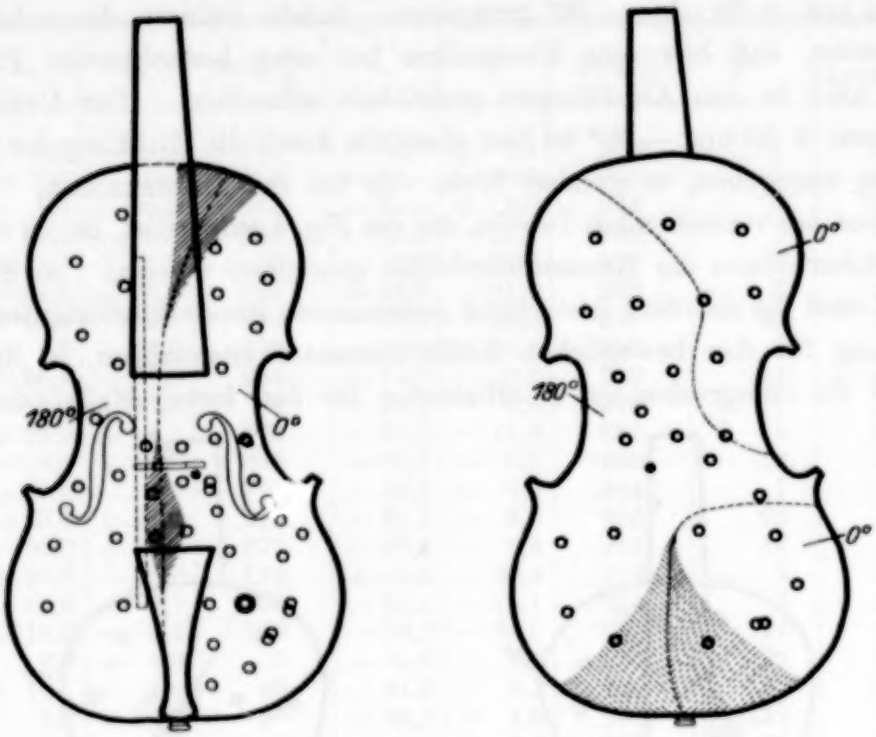


Fig. 6. Geige 3, *g*, 192 Hertz.

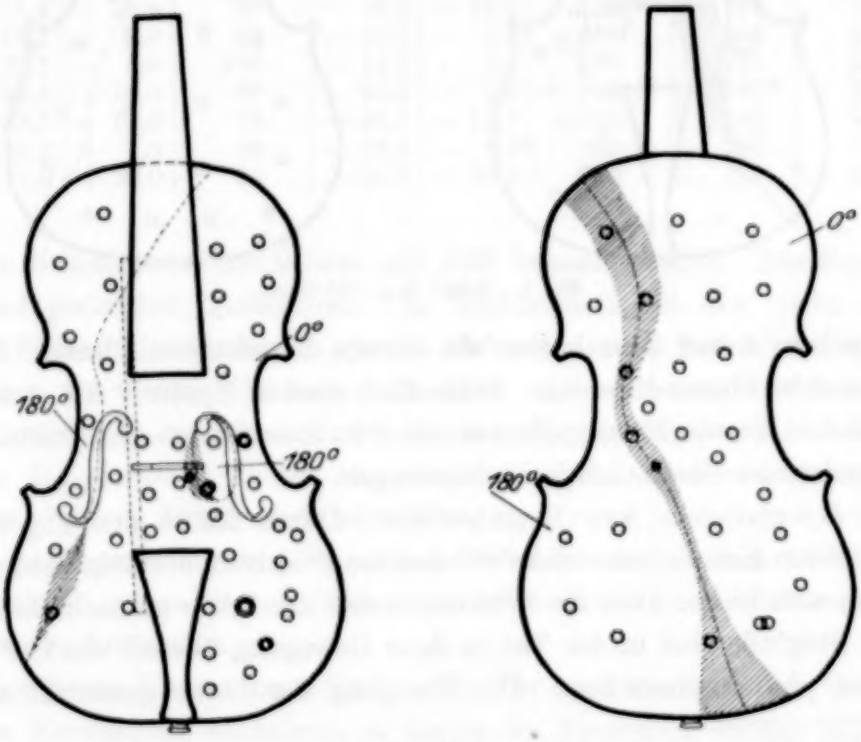


Fig. 7. Geige 3, *h*, 242 Hertz.

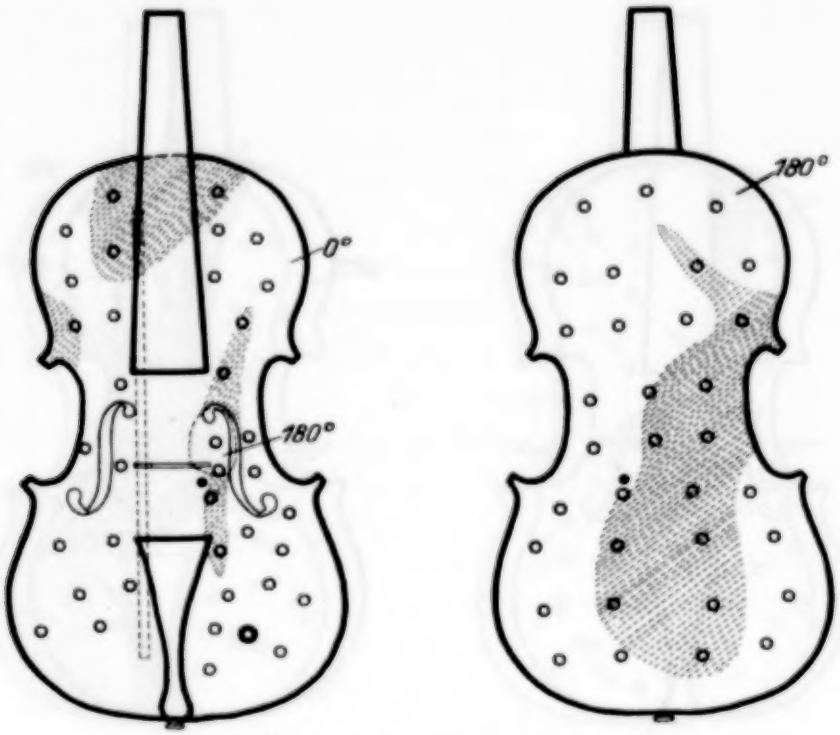


Fig. 8. Geige 1, d_1, 287 Hertz.

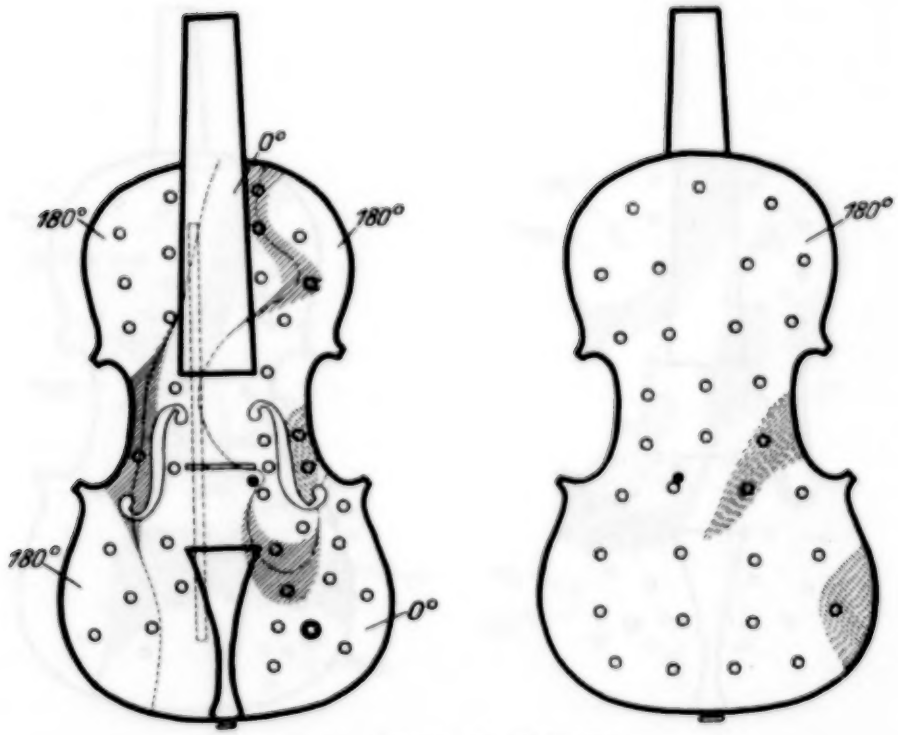


Fig. 9. Geige 2, d_1, 287 Hertz.

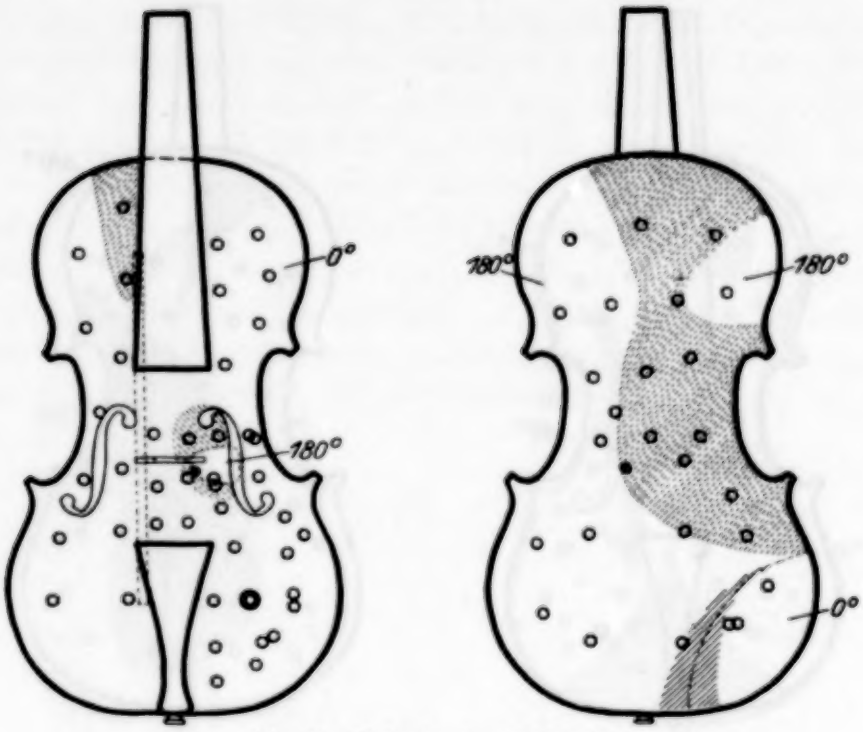


Fig. 10. Geige 3, cis_1, 271 Hertz.

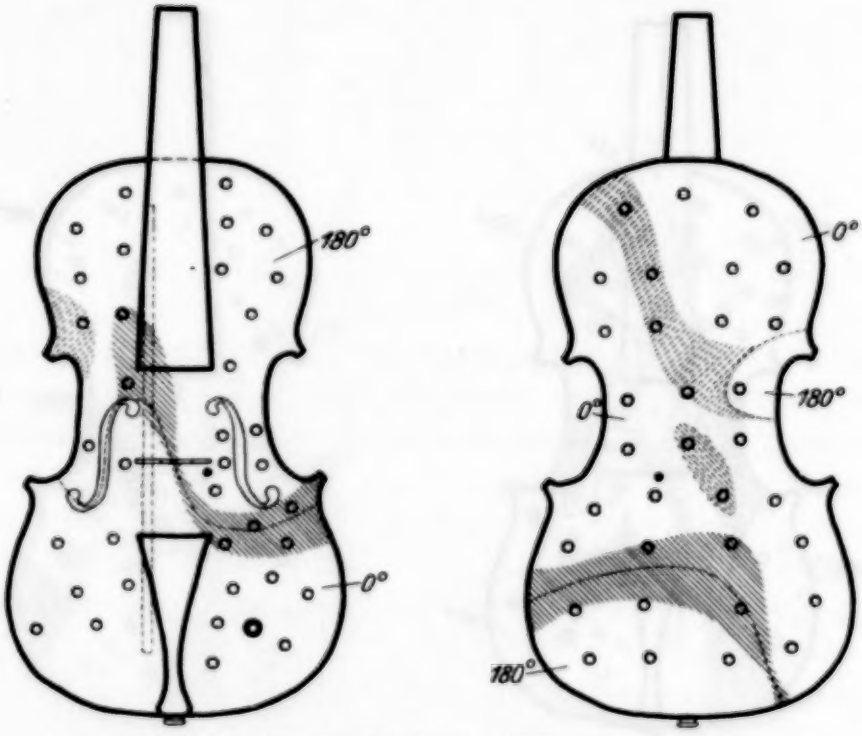


Fig. 11. Geige 1, b_1, 456 Hertz.

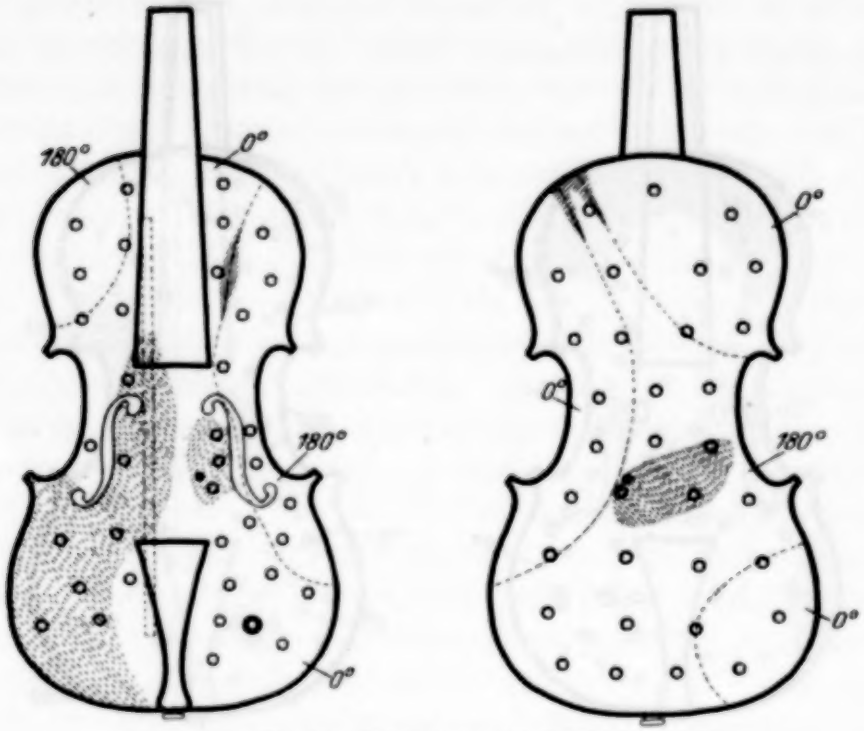


Fig. 12. Geige 2, A_1, 483 Hertz.

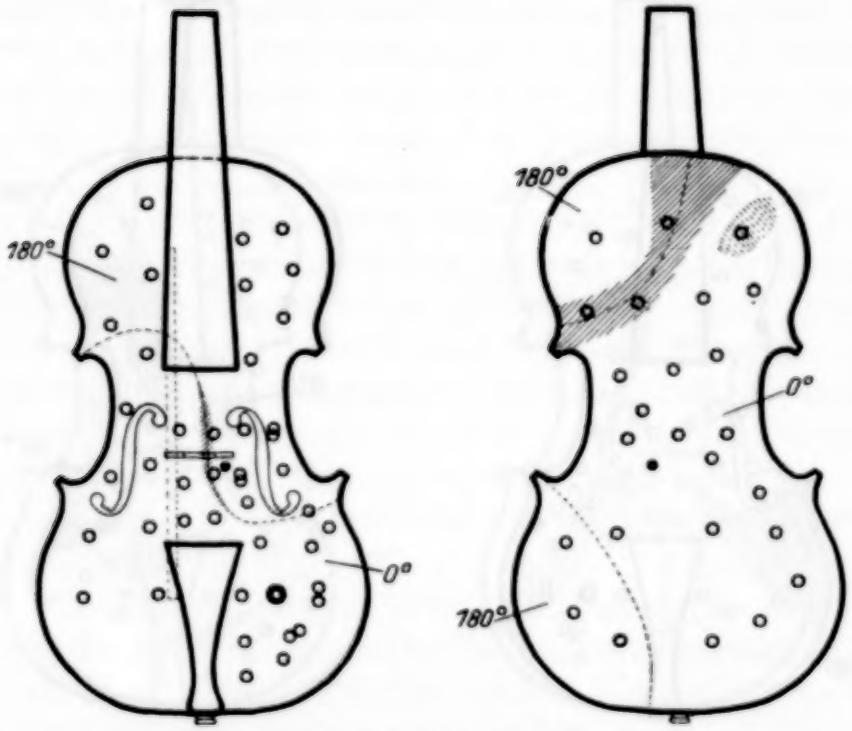


Fig. 13. Geige 3, a_1, 430 Hertz.

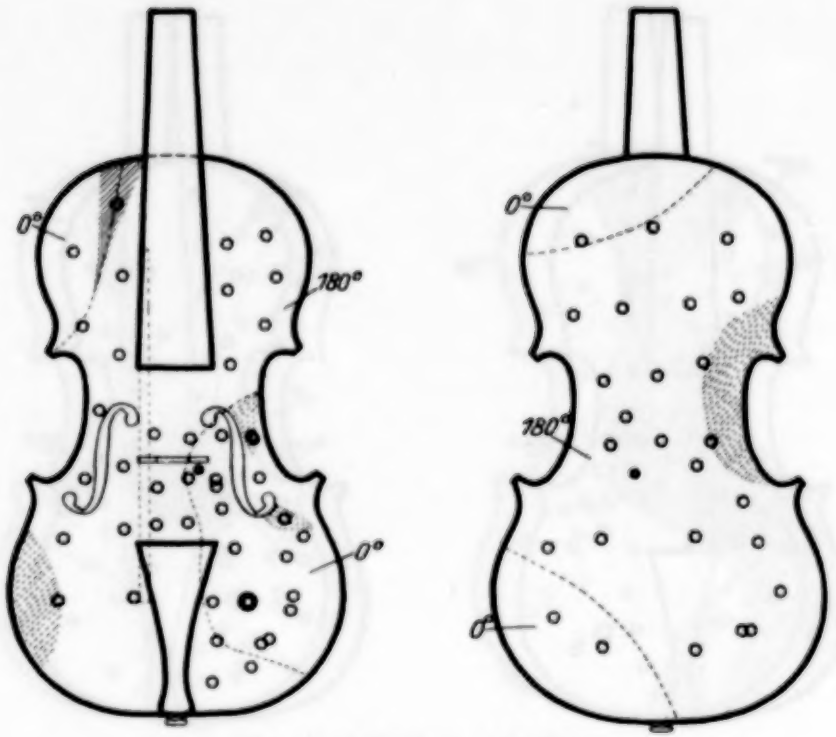


Fig. 14. Geige 3, e_2, 512 Hertz.

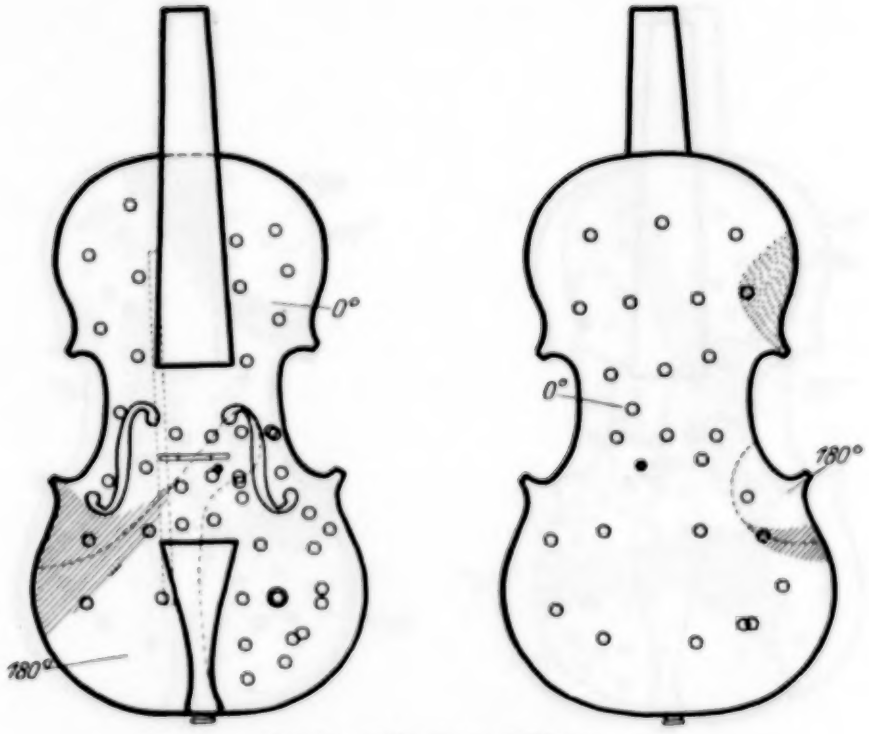


Fig. 15. Geige 3, f_2, 683 Hertz.

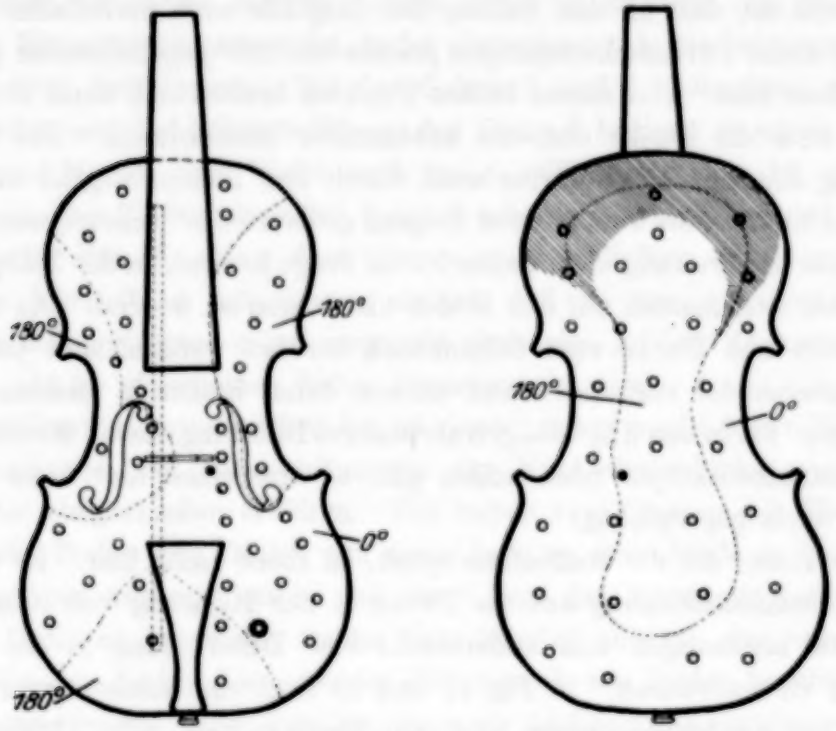


Fig. 16. Geige 1, c_3, 1024 Hertz.

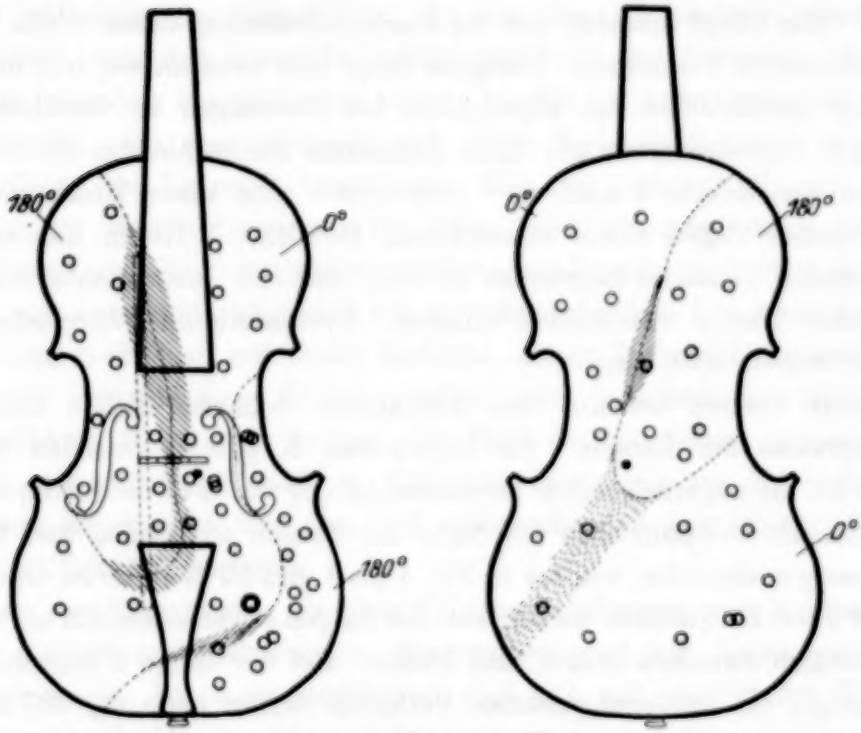


Fig. 17. Geige 3, h_2, 967 Hertz.

der Decke so, daß an den Stellen der Stegfüße zwei periodische Kräfte wirken, deren Partialschwingungen jeweils um 180° gegeneinander phasenverschoben sind. Von diesen beiden Punkten breiten sich dann Biegungswellen über die Decke aus, die miteinander interferieren. Die Haupterregung für die Decke dürfte wohl durch den linken Stegfuß erfolgen; denn die Energie, die vom rechten Stegfuß geliefert wird, scheint, wenigstens soweit die Ausbreitung nach unten hin in Frage kommt, in der Hauptsache durch den Stimmstock auf den Boden übertragen zu werden. Die Stellen, wo Boden und Decke vom Stimmstock berührt werden, sind praktisch starr miteinander verbunden und müssen daher immer in gleicher Phase schwingen. Da in den Abbildungen als positive Richtung überall die Richtung vom Instrumentkörper nach außen gilt, so erscheinen hier diese beiden Punkte stets gegenphasig.

Die Rolle, die der Baßbalken spielt, ist nicht recht klar. Er scheint eine Knotenlinienbildung auf der Decke in der Richtung von oben nach unten zu begünstigen und andererseits eine Unterteilung in der Querrichtung zu erschweren. In Fig. 11 und 13 liegt eine solche Unterteilung vor. Die Knotenlinienbilder auf den Decken sind sehr ähnlich, obgleich der Baßbalken der Geige 3 sehr viel kürzer ist als der der Geige 1.

Es ist beachtenswert, wie dicht sich Knotenlinien in der Nähe des Stimmstocks befinden. Auch pflegen sie hier schärfer als sonst ausgebildet zu sein. Das hängt offenbar mit der starken Belastung dieser Stelle durch den Stimmstock zusammen. Übrigens möge hier erwähnt werden, daß die Lage der Knotenlinien im allgemeinen bei Messungen an verschiedenen Tagen gut reproduzierbar ist. Eine Ausnahme macht hiervon die Gegend zwischen den beiden F-Löchern. Hier erhält man unter Umständen an verschiedenen Tagen etwas abweichende Resultate. Hierin scheint mir die bekannte Tatsache begründet zu sein, daß die Instrumente bei verschiedenem Wetter verschieden klingen. Systematische Untersuchungen hierüber stehen noch aus.

Ferner können wir aus den Aufnahmen Schlüsse ziehen über die Wirkungsweise der Zargen. Sie bilden eine Kopplung zwischen Boden und Decke, die augenscheinlich frequenzabhängig ist. Für tiefe Frequenzen schwingen die Meßpunkte in der Nähe der Zargen auf Boden und Decke gegenphasig zueinander, wie das in Fig. 4 bis 8 und 10 deutlich zu erkennen ist. Für diese Frequenzen wirken also die Zargen augenscheinlich als starre Verbindungen zwischen Boden und Decke. Bei der Geige 2 beginnt, wie Fig. 9 zeigt, ein entgegengesetztes Verhalten schon beim d_1, 287 Hertz. Hier greifen schon über längere Strecken die Schwingungen in gleicher

Phase über die Zargen hinweg. Diese Geige ist offenbar, wie sich auch aus den Klangaufnahmen ergibt, tiefer abgestimmt als die beiden anderen untersuchten Instrumente. Bei den Geigen 1 und 3 beobachten wir dies Übergreifen erst bei höheren Tönen; bei Geige 3 beginnt es schon bei c_2, 512 Hertz, Fig. 14, und bleibt auch bei f_2, 683 Hertz, Fig. 15, und h_2, 967 Hertz, Fig. 17, bestehen, bei Geige 1 sehen wir es deutlich erst bei c_3, 1024 Hertz, Fig. 16. Man darf hieraus wohl schließen, daß der zweckmäßigen Herstellung der Zargen, derart, daß sie den sonstigen Eigenschaften des Instruments gut angepaßt sind, eine größere Bedeutung zukommt, als im allgemeinen bisher angenommen wird.

Aus dem Zusammenwirken der im vorstehenden geschilderten Einflüsse kann man sich das Zustandekommen der Knotenlinienbilder wenigstens qualitativ einigermaßen erklären. Wir haben zwei Platten mit Biegungselastizität, Boden und Decke, von denen jede an einer Stelle zu Biegungsschwingungen angeregt wird; und zwar liegt der Hauptanregungspunkt für die Decke an der Stelle, wo der linke Stegfuß aufsitzt, der Anregungspunkt für den Boden dort, wo der Stimmstock den Boden berührt. Die Phase dieser beiden Anregungen ist, wenn wir die Richtung vom Instrumentkörper nach außen als positiv annehmen, die gleiche. Hierzu kommt als sekundärer Effekt die Anregung der Decke durch den rechten Stegfuß, die in entgegengesetzter Phase erfolgt. Die Ausbreitung dieser Wellen erfolgt mit einer Geschwindigkeit, die von den Elastizitätseigenschaften des Holzes, von der Querschnittsform und von der Frequenz abhängig ist. Als besonders komplizierend kommt hierbei die Anisotropie des Holzes in Betracht. Ob und inwieweit sich diese Eigenschaft durch vorherige Behandlung des Materials beeinflussen läßt, ist bisher noch eine offene Frage. Als Randbedingungen für diese Ausbreitungsvorgänge sind die Reflexions- und Kopplungseigenschaften der Zargen zu berücksichtigen. Es ist von vornherein klar, daß bei so außerordentlich komplizierten Verhältnissen, noch dazu mit einem Material, dessen Elastizitätseigenschaften nicht nur von Stück zu Stück, sondern auch innerhalb des Stückes in unabsehbarer Weise sich ändern, die Zahl der möglichen Schwingungsformen außerordentlich groß ist. Trotzdem lassen sich aus den bisher vorliegenden Ergebnissen von den drei untersuchten Geigen eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten herleiten.

Aus den Resultaten, die über Schwingungsformen von Körpern einfacher Gestalt aus theoretischen Rechnungen und aus Versuchen bisher bekannt waren, hat man geschlossen, daß sich mit wachsender Tonhöhe der Resonanzboden in seiner Schwingungsform in eine immer größere

Anzahl von Segmenten aufteilt, deren Schwingungsphasen einander entgegengesetzt sind*. Wie die vorliegenden Resultate ergeben, weicht die Geige in ihrem Verhalten etwa in den zwei tiefsten Oktaven hiervon beträchtlich ab. Wir wollen das an der Hand der Abbildungen näher betrachten. Die Fig. 4, 5 und 6 stellen die Schwingungsformen der Geigenkörper der Geigen 1 bzw. 2 bzw. 3 beim g, 192 Hertz dar. Bei allen drei Geigen läuft hier eine Knotenlinie um die Zargen herum, eine zweite Knotenlinie von oben nach unten über Boden und Decke. Wenn wir uns eine solche Schwingungsform zu einem Kugelstrahler idealisieren, so erhalten wir einen sektoriellen Strahler zweiter Ordnung, dessen Achse der Instrumentachse entsprechen würde. Nach theoretischen Überlegungen, über die an anderer Stelle berichtet worden ist**, ist es einleuchtend, daß ein solcher Strahler mit den Abmessungen der Geige die fragliche Frequenz, 192 Hertz, nur sehr schwach abstrahlen kann. Hiermit ist also die früher vom Verfasser für das Fehlen des Grundtones in den Klangbildern der tiefsten Töne der Geige gegebene Erklärung bestätigt. Fig. 7 gilt für das h, 242 Hertz, auf Geige 3. Es stimmt mit den für das g auf Geige 1 und 2 erhaltenen Klangbildern besser überein als Fig. 6. Das deutet darauf hin, daß die Geige 3 höher abgestimmt ist als die beiden anderen Geigen, was auch noch aus späteren Aufnahmen sich ergeben wird. Beachtenswert ist ferner, daß sich in den Fig. 4, 5 und 7 die Wirksamkeit des rechten Stegfußes nur durch eine kleine, in entgegengesetzter Phase zur Umgebung schwingende Insel bemerkbar macht, eine Erscheinung, die auch in den Fig. 8 und 10 noch zu beobachten ist.

Die Fig. 8, 9 und 10 gelten für d_1, 287 Hertz, auf Geige 1 und 2, für cis_1, 271 Hertz, auf Geige 3. Hier zeigen die Geigen 1 und 3 annähernd übereinstimmendes Verhalten, und zwar entspricht die Schwingungsform des Geigenkörpers hierbei nahezu einem Dipol, d. h. einem Strahler erster Ordnung. Unterteilungen von Boden und Decke durch Knotenlinien finden hierbei fast gar nicht statt. Es ist einleuchtend, daß die Folge hiervon eine sehr viel stärkere Abstrahlung des d_1 sein muß, zumal auch im Vergleich zum g die Wellenlänge kürzer geworden ist. Das stimmt mit der früher gefundenen Tatsache überein, daß fast alle Geigen mit Steigerung der Frequenz beim d_1 auffallend schnell zu strahlen beginnen. Die Geige 2, die auch an Güte den beiden anderen Instrumenten nachsteht, fällt bereits hier etwas aus dem Rahmen heraus. Während der Boden auch hier fast ganz in gleicher Phase schwingt, gilt dies von der Decke nicht. Es findet hier

* Siehe z. B. C. V. Raman im Handb. d. Phys. VIII, S. 383.
** Siehe Anmerkung * und ** auf S. 144.

wahrscheinlich infolge zu tiefer Abstimmung der Zargen das schon früher erwähnte Übergreifen der Schwingungen mit gleicher Phase über die Zargen hinweg statt. Die Folge davon ist, daß große Teile dieser Geige in gleicher Phase schwingen. Diese Eigenschaft muß an und für sich für den Klang sehr wertvoll sein, sie tritt aber bei dieser Geige augenscheinlich schon bei zu tiefer Frequenz auf.

Die drei nächsten Aufnahmen, Fig. 11, 12 und 13, geben die Umgegend des Kammertons 431 Hertz auf den drei Geigen wieder. Die Geige 2 zeigt auch hier wieder Resultate, die mit den bei den beiden anderen Geigen gefundenen nur in losem Zusammenhang stehen. Für die Geigen 1 und 3 finden wir hier eine Unterteilung in der Querrichtung, also abermals die Form eines sektoriellen Strahlers zweiter Ordnung, bei dem aber jetzt die Achse in der Zeichenebene senkrecht zum Baßbalken zu denken ist. Bei der Geige 3 überwiegen hier bei weitem die Gebiete mit der Phase Null. Noch stärker ist dies der Fall bei derselben Geige beim c_2, 512 Hertz, Fig. 14, aber am auffallendsten beim f_2, 683 Hertz, Fig. 15. Man kann die Geige, abgesehen von der kleinen Insel auf der Decke, deren Vorhandensein im oberen Teile durch die Wirkung des Stimmstocks, im unteren wahrscheinlich durch den nachträglich aufgesetzten Kinnhalter zu erklären ist, bei dieser Frequenz geradezu als Nullstrahler bezeichnen. Dieses Resultat ist um so beachtlicher, als es bisher ja bekanntlich nicht gelungen ist, akustische Nullstrahler zu bauen. Es liegt nahe, zu vermuten, daß die Erzeugung einer solchen Schwingungsform bei einer nicht zu tiefen Frequenz das höchste Ziel des Geigenbaues sein könne. Im Klang zeigt jedenfalls diese Geige ungewöhnliche Eigenschaften: während die meisten Geigen von etwa 500 Hertz an in ihrer Klangstärke merkbar abzunehmen beginnen, tritt bei diesem Instrument etwa in der gleichen Gegend eine Steigerung der Klangstärke ein, obgleich eine Zunahme der Schwingungsamplituden des Körpers nicht zu beobachten ist. Das hat auch zur Folge, daß der Frequenzbereich zwischen 3000 und 4000 Hertz bei dieser Geige stark hervortritt. Es wäre von Interesse zu untersuchen, ob die großen klassischen Geigen ähnliche Eigenschaften haben. Nach Mitteilung des Erbauers verdankt die Geige 3 ihre bemerkenswerten Eigenschaften einer vorherigen besonderen mechanischen Behandlung der Decke.

Fig. 16 gibt c_3, 1024 Hertz, von Geige 1, Fig. 17 h_2, 967 Hertz, von Geige 3. Zu beachten ist die stärkere Unterteilung in Fig. 16 im Gegensatz zu Fig. 17. Hieraus folgen dann auch für höhere Frequenzen bei der Geige 3 sehr viel günstigere Abstrahlungseigenschaften.

Zusammenfassung. Es wird eine elektrische Methode angegeben, mittels derer die Schwingungen des Körpers von Geigen aufgezeichnet werden können. Hierzu wird ein kleiner Kondensator verwendet, dessen Elektrodenabstand durch die Schwingungen verändert wird. Der Kondensator liegt in einem Hochfrequenzschwingungskreis, die Kapazitätsänderungen bewirken eine Änderung der Hochfrequenzamplitude. Die Empfindlichkeit der Anordnung wird diskutiert.

Mit dieser Methode sind Knotenlinienbilder an drei Geigen verschiedener Güte aufgenommen worden. Es zeigt sich, daß die Geige bei den tiefsten Tönen als Strahler zweiter Ordnung zu betrachten ist, daß sie mit steigender Frequenz sich einem Strahler erster Ordnung annähert und schließlich unter besonders günstigen Umständen in der Gegend von 700 Hertz nahezu ein Nullstrahler wird.

Ich danke dem Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft dafür, daß er mir die Mittel zur Besoldung einer technischen Hilfskraft gewährt und mir dadurch die Möglichkeit zur Durchführung dieser Untersuchungen gegeben hat.

Ich danke ferner der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Bereitstellung von Apparaten und insbesondere für die Beschaffung der vorerwähnten Geige 3.

Schließlich danke ich der Firma Siemens & Halske, in deren Forschungslaboratorium ich diese Untersuchungen begonnen habe, für die Überlassung von Apparaten.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität, März 1930.

Absolute Geschwindigkeitsmessungen mit Hitzdrähten in stehenden Schallwellen.

Von **Hans Müller** und **E. Waetzmann** in Breslau.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1930.)

Die konstanten Kühlwirkungen, die Hitzdrähte durch die Luftschwingungen in einem Schallfeld erfahren, werden im Anschluß an Messungen von Goldbaum und Waetzmann nochmals untersucht, da Diskrepanzen zwischen den Resultaten der genannten und anderer Autoren bestehen. Die Goldbaum-Waetzmannschen Resultate werden bestätigt. Ferner werden erstmalig Absolutmessungen des periodischen Kühleffektes ausgeführt. Für die Absolutmessungen in Schallwellen sind der konstante und der periodische Kühleffekt an Hitzdrähten nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln und bei umfangreichen Eichungen des Hitzdrahtes zu gebrauchen.

§ 1. Fragestellung. Vor einiger Zeit haben Goldbaum und Waetzmann* über Geschwindigkeitsmessungen mit erhitzten Drähten in stehenden Luftwellen berichtet. Dabei waren an dem periodischen Kühleffekt nur relative, an dem konstanten auch absolute Messungen ausgeführt worden.

Zur Orientierung sei kurz daran erinnert, daß mit einem nicht vorgeheizten Wollastondraht die adiabatischen Temperaturschwankungen in einer Schallwelle (in v. Hippels** Bezeichnung „Knoteneffekt") gemessen werden können***, während die Geschwindigkeitsschwankungen (in v. Hippels Bezeichnung „Schwingungseffekt" und „Konvektionsstromeffekt") durch die Abkühlung vorgeheizter Drähte gemessen werden. Im letzten Falle hat man einen zeitlich konstanten und einen periodischen Kühleffekt zu unterscheiden, von denen der periodische Effekt noch in einen Grundton- und einen Obertoneffekt zerfällt.

Der Wert der Messungen liegt darin, daß sie genauen Aufschluß über die Schwingungs- und Strömungsvorgänge in Schallwellen geben, und daß sie innerhalb gewisser Grenzen geeignet sind, Schallintensitäten zu bestimmen. Zur punktweisen Ausmessung von Schallfeldern, zum Abtasten der Luftbewegung an Resonatoröffnungen usw. sind ganz kurze Drähte zu verwenden.

Goldbaum und Waetzmann fanden eine systematische Frequenzabhängigkeit des konstanten Kühleffektes. Ferner stellten sie einen recht komplizierten Zusammenhang zwischen der Kühlwirkung bei Luftgleich-

* G. Goldbaum und E. Waetzmann, ZS. f. Phys. **54**, 179, 1929.
** A. v. Hippel, Ann. d. Phys. **75**, 521, 1924; **76**, 590, 1925.
*** J. Friese und E. Waetzmann, ZS. f. Phys. **31**, 50, 1925.

strom und bei Luftwechselstrom fest. Da diese Resultate mit Meßergebnissen von Richards, Richardson und Spaeth sowie mit theoretischen Erwägungen von Kietz* in Widerspruch stehen, und da auch ungeklärte Widersprüche zwischen Richards und Richardson einerseits und Spaeth andererseits vorliegen, mußten die Messungen wiederholt werden. Es sei vorweg bemerkt, daß die Goldbaum-Waetzmannschen Beobachtungen vollauf bestätigt wurden. Leider fehlen bei den erstgenannten Autoren teilweise wichtige Angaben über Drahttemperatur, Art der Gleichstromeichung, Empfindlichkeit der Meßanordnung usw., so daß eine vergleichende Diskussion der Ergebnisse im einzelnen schwer möglich ist.

Ferner sollte der periodische Kühleffekt, für den bisher nur Relativmessungen vorliegen, bei verschiedenen Frequenzen und verschiedenen

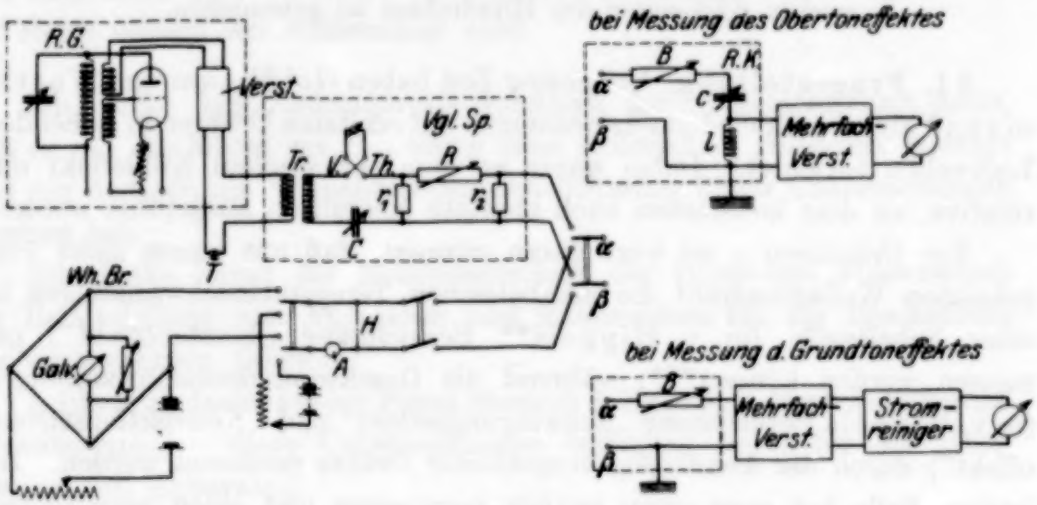


Fig. 1.

Temperaturen — getrennt nach Oberton- und Grundtoneffekt — absolut gemessen werden. Wenn eine theoretische Behandlung des Kühleffektes auch noch nicht gelungen ist, so schien es doch wichtig, die in Frage stehenden Probleme wenigstens experimentell nach Möglichkeit zu klären.

§ 2. Versuchsanordnung. Sie lehnt sich eng an die von Friese-Waetzmann und Goldbaum-Waetzmann benutzten Anordnungen an. Um Wiederholungen zu vermeiden, muß bezüglich aller Einzelheiten auf die zitierten Arbeiten verwiesen werden.

In Fig. 1 ist der elektrische Aufbau skizziert. Die stehenden Schallwellen werden durch ein von einem Röhrengenerator *RG* betriebenes Telephon *T* in einem mittels Auszugs abstimmbaren Rohre erzeugt, an

* H. Kietz, Phys. ZS. **30**, 145, 1929. Bezüglich der gesamten früheren Literatur sei auf die Arbeit von Goldbaum und Waetzmann verwiesen.

dessen gedacktem Ende ein Wiensches Membranmanometer angebracht war. Es dient zur Messung der Druckamplitude, womit unter bestimmten Voraussetzungen auch die Geschwindigkeitsamplitude gegeben ist. Gleichzeitig können an der Breite und dem Aussehen des Lichtbandes die Resonanzabstimmung des Rohres und die Tonreinheit kontrolliert werden. Gelegentliche Vergleichsversuche mit der Rayleighschen Scheibe zeigten, daß das Membranmanometer für die vorliegenden Zwecke genügend genau arbeitet.

Zur Messung des konstanten Kühleffektes lag der Hitzdraht H zusammen mit einem Milliamperemeter A im vierten Zweige einer Wheatstoneschen Brücke Wh Br, dessen Strom gleichzeitig den Heizstrom bildete. Die dabei benutzte Meßbrücke gestattete, den Widerstand des Hitzdrahtes auf $^1/_{100}$ Ohm genau zu bestimmen. Als Nullinstrument diente ein Drehspul-Spiegelgalvanometer mit variabler Empfindlichkeit.

Als Hitzdrähte wurden Platin-Wollastondrähte von 0,004 mm Durchmesser und 18 mm Länge* benutzt. Die Temperatur wurde aus Widerstand und Temperaturkoeffizient ermittelt. Für einen viel benutzten Hitzdraht, auf den sich die im folgenden angegebenen Kurven beziehen, war der Ruhewiderstand $R_0 = 212{,}82$ Ohm und der Temperaturkoeffizient $\alpha = 3{,}032 \cdot 10^{-3}$; d. h. einer Temperaturänderung um 1° entspricht eine Widerstandsänderung um 0,64 Ohm, oder umgekehrt einer Widerstandsänderung um 1 Ohm entspricht eine Temperaturänderung um 1,56°.

Zur Messung des periodischen Kühleffektes wurde der Hitzdraht aus der Brückenschaltung herausgenommen und mit dem Miliamperemeter, an dem der Heizstrom kontrolliert wurde, unter Vorschaltung eines Widerstandes an eine besondere Heizbatterie gelegt. Dieser Widerstand wurde groß (ungefähr 3500 Ohm) gewählt, damit die in dem Draht entstehenden Wechselströme nicht über die Heizbatterie, sondern nur nach der Meßapparatur abfließen.

Die in dem Hitzdraht entstehenden Wechselspannungen werden durch einen Resonanzkreis RK bzw. Stromreiniger nach Grund- und Oberton getrennt, verstärkt und einzeln gemessen. Zur Isolierung des Obertoneffektes wurde der aus der variablen Kapazität c und dem Selbstinduktionsnormal l (= 0,2 Henry) bestehende Resonanzkreis auf den Oberton abgestimmt, und die Spannung wurde an l abgenommen, weil bei Obertonabstimmung des RK die Spannung des Grundtones am kleinsten an der Selbstinduktion ist. Der Grundtoneffekt ist schwerer zu isolieren, weil er relativ zum Obertoneffekt kleiner ist. Zur Beseitigung des Obertones wurde der sieben-

* E. Waetzmann, M. Gnielinski und H. Heisig, ZS. f. Phys. **58**, 449, 1929.

stufige Stromreiniger der Siemens & Halske A. G. benutzt. Der Verstärker war ein Mehrfachverstärker in *CW*-Schaltung (Sonderanfertigung der Siemens & Halske A. G.) mit drei Vorröhren und einem Endrohr. Am Ende lag als Meßinstrument entweder ein Hitzdraht-Milliamperemeter (Meßbereich 10 bis 60 mA) oder ein Vakuum-Thermcelement mit Gleichstromgalvanometer (Meßbereich 0 bis 15 mA). Die für die Absolutmessungen nötige Vergleichsspannung wurde über den Transformator *Tr* mit möglichst lose gekoppelten Spulen ebenfalls dem Röhrensender entnommen. Die Sekundärspule bildete zusammen mit einem Widerstand r_1 von 1 Ohm und einem Kondensator C einen Resonanzkreis, der mit Hilfe von C abgestimmt werden konnte. Der in ihm fließende Wechselstrom i wurde durch ein Vakuum-Thermoelement *V Th* mit Gleichstromgalvanometer gemessen. Von r_1 wurde über einen variablen Widerstand R und einen Widerstand r_2 von 0,1 Ohm abgezweigt. Die an r_2 liegende Wechselspannung war die zur Messung verwendete Vergleichsspannung, die sich ergibt zu

$$e = \frac{i\, r_1\, r_2}{R + r_1 + r_2}.$$

Der Hitzdraht stellt, wenn er sich im Schallfelde befindet, eine Wechselstromquelle mit einem bestimmten inneren Widerstand und einer bestimmten elektromotorischen Kraft dar. Um ihn bei Benutzung der Vergleichsspannung folgerichtig zu ersetzen, mußte in Reihe mit dem Widerstand r_2, an dem die Vergleichsspannung abgenommen wurde, ein variabler Widerstand B geschaltet werden. Dieser wurde gleich dem jeweiligen Widerstand des Hitzdrahtes bei erregter Schallschwingung gemacht.

Bei den Untersuchungen über den periodischen Kühleffekt handelte es sich um die Messung von Wechselspannungen bis zu der Größenordnung 10^{-4} Volt herab. Es war also erforderlich, alle Störspannungen gründlich zu beseitigen. Zu diesem Zwecke wurde der Sender einschließlich Verstärker in einem geerdeten Eisenkasten untergebracht (in der Figur durch gestrichelte Linien angedeutet). In einem zweiten Eisenkasten befanden sich der Resonanzkreis und die Widerstände, die zur Messung und Abnahme der Vergleichsspannung dienen; in einem dritten der Siebkreis mit zugehörigem Widerstand und Umschaltern. Der Mehrfachverstärker war ebenfalls in einen geerdeten Eisenkasten eingebaut. Um ihn vor einer rein akustischen Beeinflussung durch das Erregertelephon zu schützen, wurde er in einem entfernten Zimmer aufgestellt. Sämtliche Wechselstrom führenden Leitungen waren in zweiadrigem Kabel verlegt, dessen Bleimantel geerdet war; ebenso mußte das Gehäuse des Telephons geerdet

werden. Friese und Waetzmann haben in der zitierten Arbeit Kriterien zur Prüfung auf Störungsfreiheit angegeben. Aber selbst dann, wenn alle Kriterien für Störungsfreiheit sprachen, konnten Messungen, bei denen der Verstärker benutzt wurde, nur nachts ausgeführt werden, weil tagsüber immer noch durch die Erde selbst Störungen in die Apparatur hineinkamen.

Um die Abkühlung des Hitzdrahtes in einem Luftgleichstrom zu messen, wurde er an einem horizontalen Arm von etwa 26 cm Länge so befestigt, daß er selbst auch wagerecht lag. Der Arm war um eine senkrechte Achse drehbar; diese wurde unter Zwischenschaltung geeigneter Übersetzungen von einem Elektromotor angetrieben, dessen Tourenzahl weitgehend verändert werden konnte. Um den Hitzdraht vor äußeren Luftströmungen zu schützen, wurde ein abgeschlossener Kasten so aufgestellt, daß sich in diesem nur der (4 mm starke) Arm mit dem Hitzdraht bewegte. Durch ausführliche Meßreihen, bei denen die Länge des Dreharmes, die Drehgeschwindigkeit, die Stellung des Drahtes relativ zum Luftstrom usw. variiert wurden, wurde die Zuverlässigkeit der Eichmethode geprüft. Es wurde auch versucht, den Draht in der Weise auf Luftgleichstrom zu eichen, daß er in einem horizontal gestellten Glasrohr befestigt wurde, durch das (durch Drahtgitter und Watteschichten hindurch) Luft gesaugt wurde. Das Saugen wurde durch Ausfließen von Wasser aus einem Gasometer besorgt. Die Verschiedenartigkeit der Luftgeschwindigkeit über den Querschnitt des Rohres hin ließ sich aber schlecht aus den Endresultaten eliminieren, zumal wegen der Befestigungsvorrichtung des Drahtes keine genügende Symmetrie der Anordnung zu erzielen war. Es wurde deshalb der erstgenannten Methode der Vorzug gegeben.

§ 3. Messung des konstanten Kühleffektes. Zur Orientierung und zur Prüfung der Apparatur wurde der Kühleffekt zunächst bei einer bestimmten Frequenz durch das ganze Schallrohr hindurch in Abständen von je 2 cm gemessen. Es ergaben sich genau die gleichen Kurven, wie sie in den Fig. 3a und 3b bei Goldbaum-Waetzmann angegeben sind.

Sodann wurde der konstante Kühleffekt bei einer bestimmten Frequenz im Schwingungsbauch in Abhängigkeit von der Geschwindigkeitsamplitude gemessen, und diese Messungen wurden bei anderen Frequenzen wiederholt. Die Geschwindigkeitsamplituden wurden aus den Angaben des Membranmanometers errechnet. In den Fig. 2 und 3 sind Beispiele für solche Meßreihen gegeben. Als Abszissen sind die Geschwindigkeitsamplituden v_{max} im Schwingungsbauch aufgetragen, als Ordinaten die Widerstandsänderungen ΔR in Ohm. Die Kurven der Fig. 2 entsprechen einer Drahttemperatur von 30° C, die der Fig. 3 einer Temperatur von 200°. Die Meß-

frequenzen sind $n = 512, 640, 683, 768$ Hertz. Die Kurven zeigen in dem Bereich nicht zu großer Geschwindigkeitsamplituden parabelförmigen Verlauf. Bei beiden Temperaturen ist eine Frequenzabhängigkeit des konstanten Kühleffektes vorhanden; bei einer bestimmten Geschwindigkeitsamplitude wird die Kühlwirkung mit steigender Frequenz kleiner. Diese Tatsache

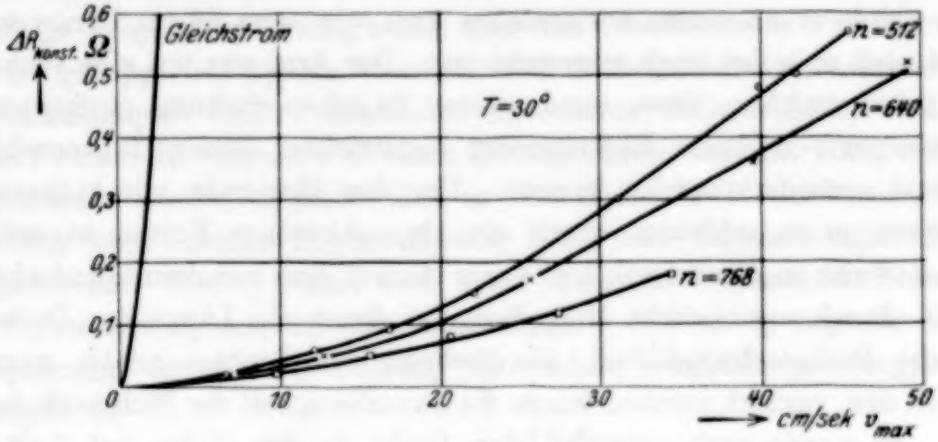


Fig. 2.

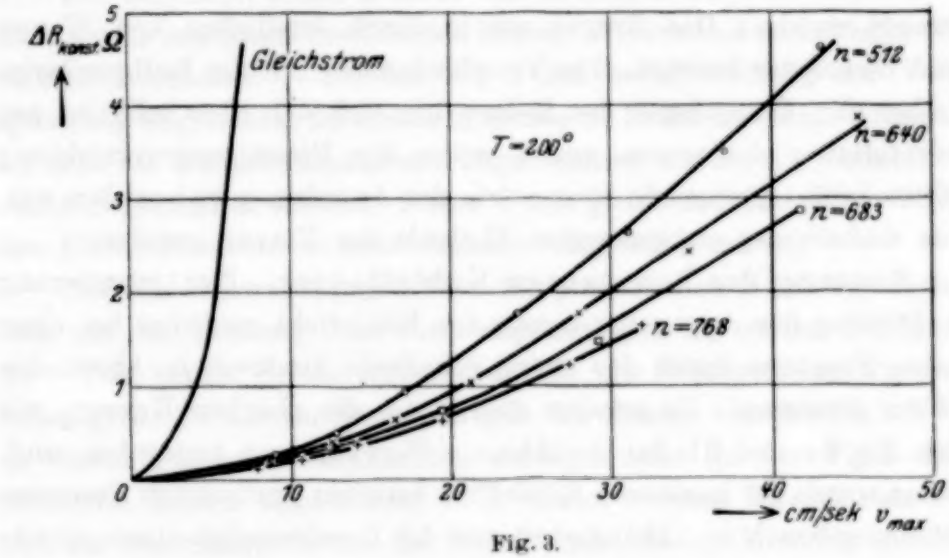


Fig. 3.

läßt sich daraus erklären, daß die Schwingungsamplitude der Luftteilchen bei vorgegebener Geschwindigkeitsamplitude mit wachsender Frequenz kleiner wird; also wird sich dann auch die Kühlwirkung verringern, weil die erwärmten Luftteilchen, die den Hitzdraht umgeben, nicht mehr weit genug fortgeführt werden, um abgekühlt zu werden und dann den Draht wieder zu beeinflussen.

Die Änderung des konstanten Kühleffektes mit der Temperatur bei einer bestimmten Frequenz zeigt Fig. 4, in der die Kurven $\Delta R = f(v_{max})$ für $n = 640$ und die Drahttemperaturen $T = 30, 50, 90, 200^0$ gezeichnet sind.

Will man nun die Messung des konstanten Kühleffektes dazu benutzen, die Geschwindigkeitsamplitude in einer Schallwelle absolut zu bestimmen, so muß man den Hitzdraht in einem Luftgleichstrom eichen. Dann kann man das Verhältnis ermitteln, das zwischen der Geschwindigkeitsamplitude eines Luftwechselstromes und der Geschwindigkeit eines Luftgleichstromes besteht, die die gleiche Abkühlung des Hitzdrahtes bewirken.

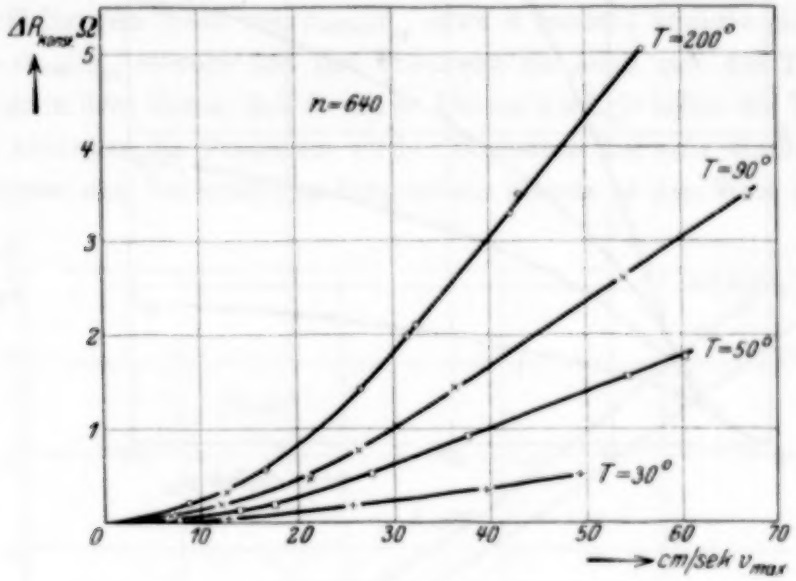


Fig. 4.

Die Ergebnisse der Gleichstromeichungen bei den Temperaturen $T = 30, 50, 90, 200^0$ zeigt Fig. 5, von der ein Ausschnitt in vergrößertem Maßstab in Fig. 6 wiedergegeben ist. Als Abszisse ist jedesmal die Geschwindigkeit $v_{=}$ des Luftgleichstromes, als Ordinate die Widerstandsänderung ΔR aufgetragen. Die Überschneidungen der Kurven in dem Bereich kleiner Geschwindigkeiten dürften folgendermaßen zu erklären sein: Mit steigender Temperatur wird die warme Lufthülle, die den Draht umgibt, größer; bei kleinen Geschwindigkeiten wird sie bei höheren Temperaturen weniger leicht von dem Draht weggeblasen als bei niedrigen Temperaturen, wo sie eine verhältnismäßig geringere Ausdehnung hat. Also kann für kleine Geschwindigkeiten die Abkühlung bei hohen Temperaturen kleiner sein als bei niedrigen.

Die in Frage kommenden Kurvenstücke aus Fig. 5 sind in die Fig. 2 und 3 übertragen, aus denen sich nun das Verhältnis $v_{max}/v_{=}$ für gleiche ΔR

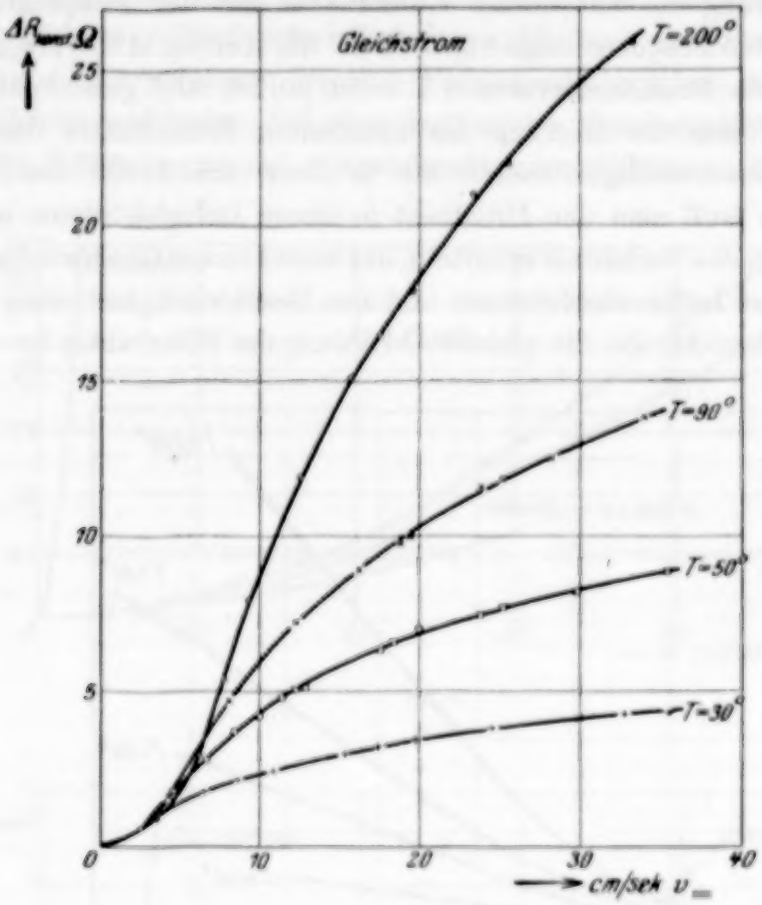

ΔR_{mess} Ω
Gleichstrom
T=200°
T=90°
T=50°
T=30°
25
20
15
10
5
0
10
20
30
40
cm/sek $v_{=}$

Fig. 5.

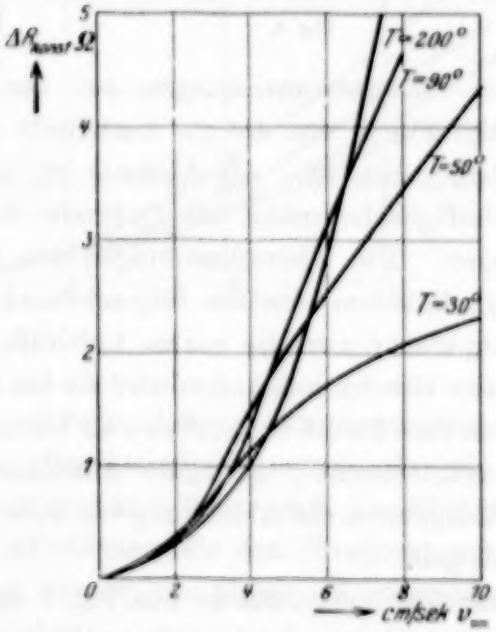

ΔR_{mess} Ω
T=200°
T=90°
T=50°
T=30°
5
4
3
2
1
0
2
4
6
8
10
cm/sek $v_{=}$

Fig. 6.

in bequemer Weise ablesen läßt. Innerhalb einer Frequenz ist es für verschiedene ΔR einigermaßen konstant. Die nachstehende Tabelle enthält einige Mittelwerte von $v_{max}/v_{=}$.

	$n = 512$	$n = 640$	$n = 768$
$T = 30^0$ . .	18,8	21,3	28,4
$T = 200^0$ . .	5,2	5,8	6,5

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Goldbaum-Waetzmann (die z. B. für die Frequenz $n = 500$ und eine Drahttemperatur von 304° für den Wert von $v_{max}/v_{=}$ etwa 4 fanden) änderte sich das Verhältnis $v_{max}/v_{=}$ sowohl mit der Frequenz als auch mit der Temperatur, und zwar in dem Sinne, daß es um so kleiner wird, je höher die Temperatur und je niedriger die Frequenz wird. Höchstens bei sehr starker Heizung des Drahtes und bei niedrigen Frequenzen könnte es den Wert 1 erreichen.

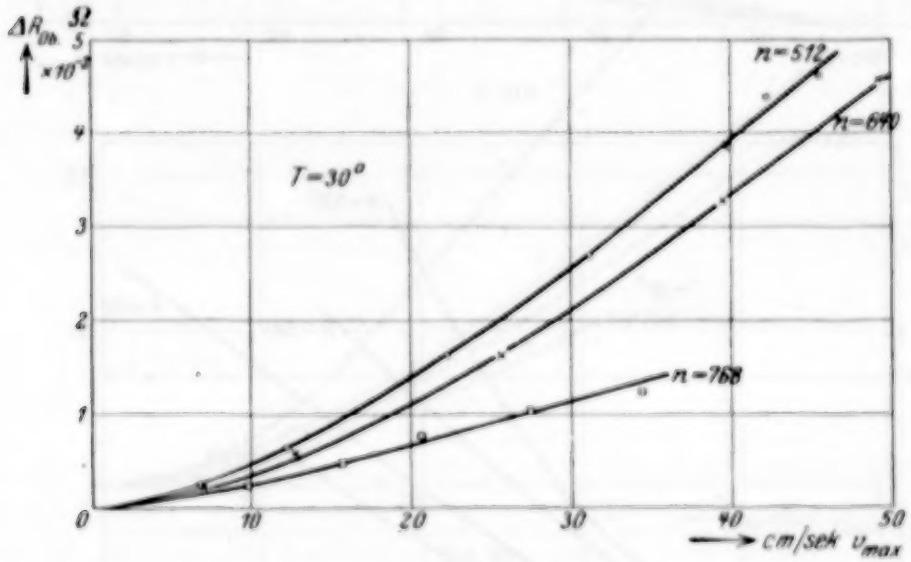


Fig. 7.

Die Frage, ob aus den Meßwerten des konstanten Kühleffektes auf Grund einer Gleichstromeichung die absolute Geschwindigkeitsamplitude in einer Schallwelle unmittelbar entnommen werden kann, ist also zu verneinen, weil der Zusammenhang zwischen v_{max} und $v_{=}$ bei gleichen ΔR im allgemeinen viel komplizierter ist, als man vielfach annimmt.

§ 4. Messung des periodischen Kühleffektes. a) Oberton-effekt. Der periodische Kühleffekt, insonderheit der Obertoneffekt, wurde in der vorliegenden Arbeit erstmalig absolut gemessen. Wie beim konstanten Effekt wurden auch hier zuerst Messungen längs der stehenden Schall-

welle ausgeführt. Dabei war die Drahttemperatur $T = 90^0$, die Frequenz $n = 640$, die Geschwindigkeitsamplitude $v_{max} = 42{,}8$ cm/sec. Auch hier zeigte die gewonnene Kurve den erwarteten Verlauf. Der Maximalwert der Widerstandsänderung im Schwingungsbauch betrug etwa $12 \cdot 10^{-2}$ Ohm;

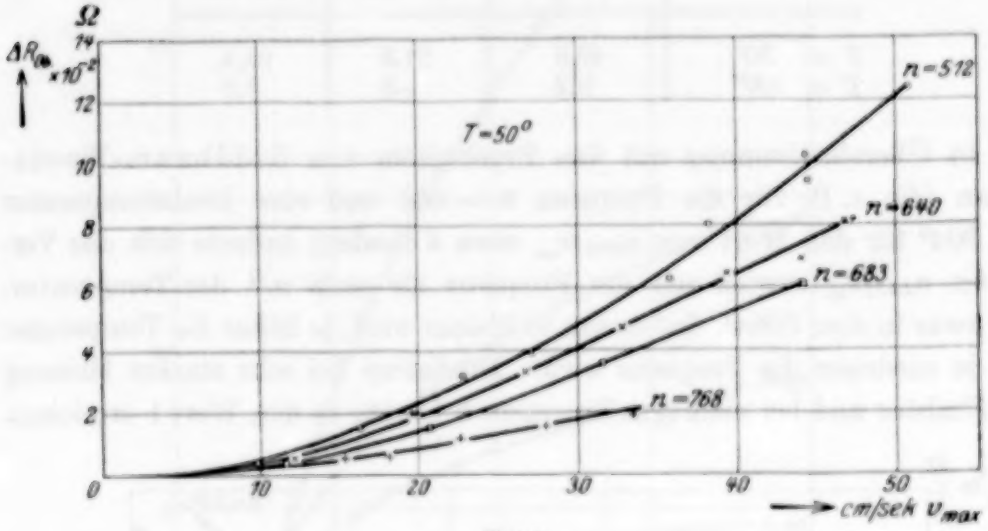


Fig. 8.

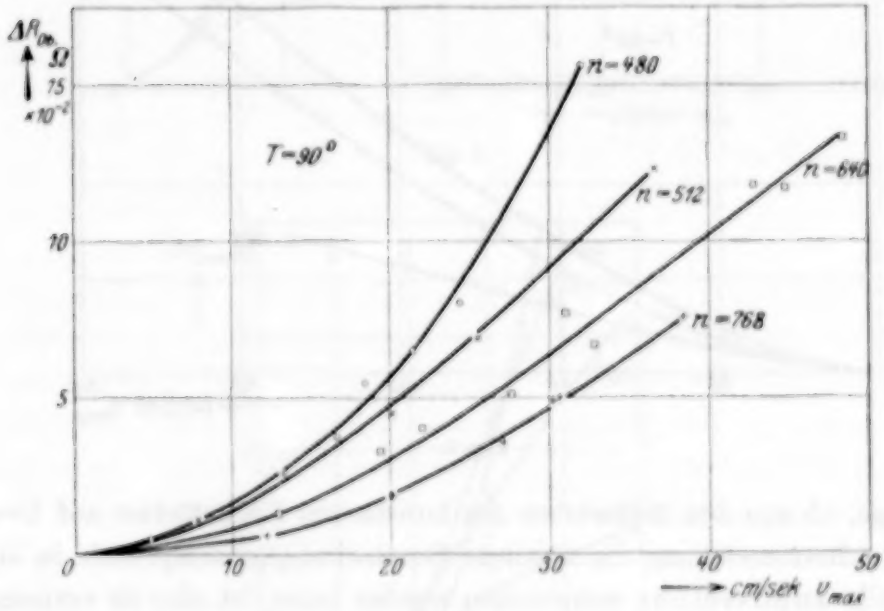


Fig. 9.

dem entspricht eine Temperaturänderung um 0,19°. Beim konstanten Kühleffekt hatte sich unter den gleichen Verhältnissen eine Widerstandsänderung von 2 Ohm, d. i. eine Temperaturänderung von 3,1°, ergeben.

Darauf wurde der Obertoneffekt bei den Frequenzen $n = 480$, 512, 640, 683, 768 — jedesmal im Schwingungsbauch — in Abhängigkeit von

der Geschwindigkeitsamplitude gemessen, und zwar bei den Drahttemperaturen $T = 30, 50, 90, 200^0$. Die Fig. 7 bis 10, in denen überall als Abszissen die Geschwindigkeitsamplituden im Schwingungsbauch und als Ordinaten die Widerstandsänderungen aufgetragen sind, geben den Befund bei den einzelnen Temperaturen wieder. Wie nach theoretischen Betrachtungen (Obertoneffekt $\Delta R_{\text{Ob.}} \sim \frac{v_{\max}^3}{2} \cdot \cos 2\omega t$) zu erwarten ist, verlaufen die Kurven parabelförmig.

Auch hier ist eine Frequenzabhängigkeit in demselben Sinne wie beim konstanten Kühleffekt festzustellen: Bei einer bestimmten Geschwindigkeits-

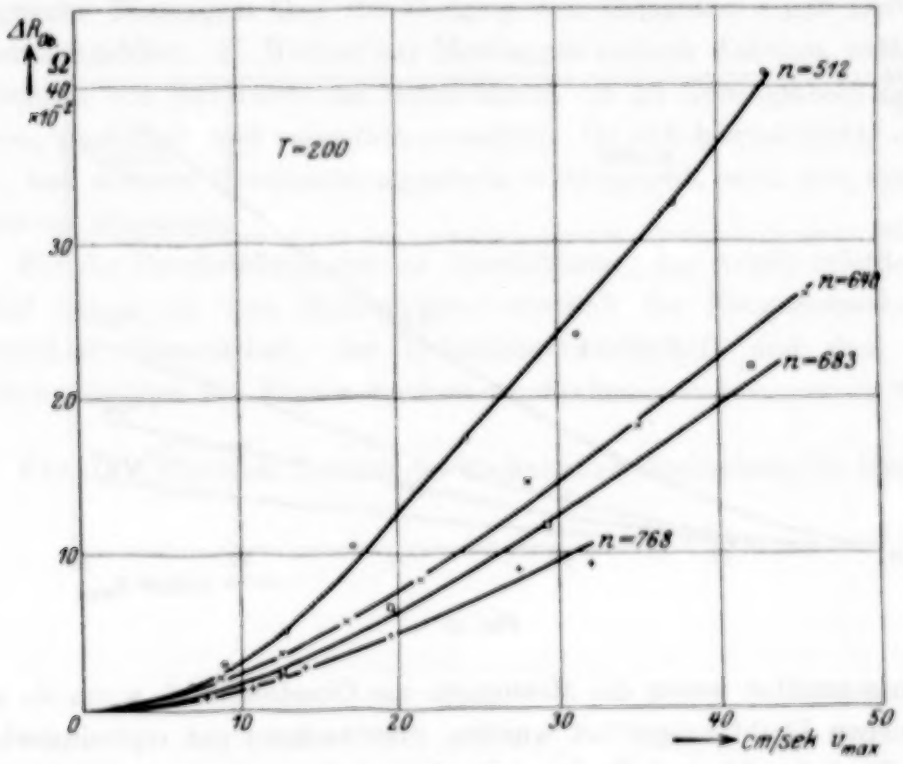


Fig. 10.

amplitude wird der Obertoneffekt mit wachsender Frequenz kleiner. Die Änderung des Obertoneffektes mit der Temperatur bei einer bestimmten Frequenz zeigt Fig. 11, die die Kurven $\Delta R_{\text{Ob.}} = f(v_{\max})$ für $n = 640$ und $T = 30, 50, 90, 200^0$ enthält. In den Messungen am Obertoneffekt sind noch gewisse Fehler infolge der nicht völligen Ausschaltung des Grundtoneffektes vorhanden. Dieser Fehler wird besonders groß bei hohen Temperaturen und kleinen Geschwindigkeitsamplituden; er dürfte in den vorliegenden Messungen maximal etwa 6% betragen. Der Obertoneffekt war unter den vorliegenden Bedingungen größenordnungsmäßig um eine Zehnerpotenz kleiner als der konstante Kühleffekt.

b) Grundtoneffekt. Hier war die Aufnahme von Kurven, die sich wie beim Obertoneffekt jederzeit reproduzieren ließen, unmöglich. Nach dem theoretischen Ansatz (Grundtoneffekt $\Delta R_{Gr.} \sim 2 v_0 . v_{max} . \sin \omega t$) wäre zu erwarten, daß die Kurven $\Delta R_{Gr.} = f(v_{max})$ gerade Linien sind. Unter besonderen Bedingungen (wenn man die Apparatur vorher einige Stunden nicht benutzte und dann die Meßpunkte innerhalb weniger Minuten hintereinander aufnahm, ohne zwischendurch die Vergleichsspannungen zu messen) wurden solche Geraden auch erhalten; sie ließen sich aber nicht reproduzieren. Selbst einzelne Punkte lagen vollkommen anders, wenn man sie etwa nach Beendigung einer Meßreihe noch einmal messen wollte.

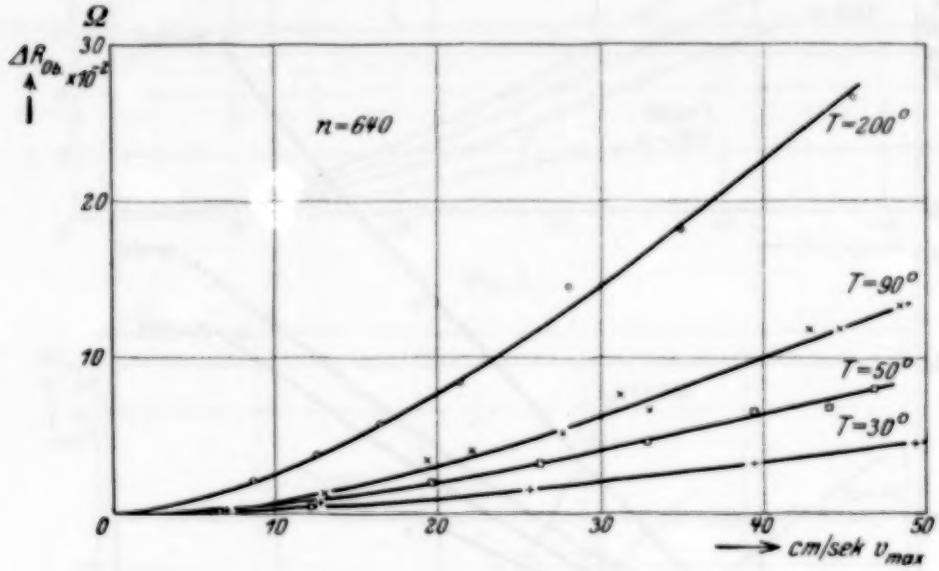


Fig. 11.

Demgegenüber waren die Messungen am Obertoneffekt, wenn sie mit dem gleichen Draht ausgeführt wurden, überraschend gut reproduzierbar. In den Fig. 7 bis 10 sind Punkte mit eingezeichnet, die mehrere Wochen nach den Hauptmessungen zur Kontrolle aufgenommen wurden.

Soweit der Grundtoneffekt überhaupt gemessen werden konnte, war eine Zunahme mit steigender Temperatur zu beobachten. Da er bei der hier beschriebenen Versuchsanordnung von vornherein als Störeffekt anzusehen ist, nimmt sein unregelmäßiges Verhalten nicht Wunder. Sein Auftreten liegt in einem zur Schallschwingung nicht senkrechten Abstreichen des Konvektionsstromes begründet. Das kann durch die verschiedensten Umstände verursacht sein. Die erwärmte Luft wird an den Rohrwänden reflektiert und muß seitlich ausweichen; ferner ist bekannt, daß bei stehenden Schallwellen in Röhren äußerst komplizierte Strömungserscheinungen auf-

treten. Deshalb wurde nach längeren vergeblichen Versuchen auf eine Messung des Grundtoneffektes verzichtet. Während also der Grundtoneffekt für Meßzwecke überhaupt nicht zu gebrauchen ist, kann man mit Hilfe des konstanten Kühleffektes und des Obertoneffektes quantitative Messungen in Schallwellen ausführen, wobei allerdings für absolute Messungen unter den angegebenen Bedingungen besondere Vorsichtsmaßregeln und recht komplizierte und umfangreiche Eichungen des Hitzdrahtes erforderlich sind.

Für mehrfache Hilfeleistung bei der vorliegenden Arbeit haben wir Herrn Dr. K. Schuster zu danken. Herr cand. phys. Biczysko hat umfangreiche Messungen über die Eichung von Hitzdrähten mit Luftgleichstrom ausgeführt. H. Müller hat Messungen anderer Autoren, namentlich diejenigen von Richards an Hitzdrähten, die an Stimmgabeln befestigt waren, wiederholt und wesentlich erweitert. Da sich hierbei nichts ergeben hat, was unseren Resultaten irgendwie widerspricht, wird von einer Publikation abgesehen.

Für die Bereitstellung der zur Durchführung der Arbeit erforderlichen Mittel haben wir dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der Helmholtz-Gesellschaft und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik herzlich zu danken.

Breslau, Physikal. Institut der Technischen Hochschule, 24. März 1930.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Ausbau der c_p/c_v-Bestimmungen nach Rüchardt und Rinkel zu einer Präzisionsmethode.

Von **P. H. Brodersen** in Bonn.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1930.)

Die Schwingungen der Stahlkugel in der Apparatur von Rüchardt und Rinkel werden mit einem Drehspiegel photographiert, und die Aufnahmen werden auf Vergrößerungen ausgemessen. Aus den so erhaltenen Resultaten wird mit Hilfe einiger Korrekturen der Wert von c_p/c_v für vollkommen adiabatische Kompression berechnet.

Vor etwa einem Jahre veröffentlichte Rüchardt* in der Physikalischen Zeitschrift eine Modifikation der alten Assmannschen Methode zur Bestimmung von c_p/c_v aus Schwingungen, die zu Demonstrationszwecken sehr geeignet ist. Er benutzt eine Glasflasche mit 5 bis 6 Liter Inhalt. Auf diese Flasche ist ein etwa 55 cm langes Präzisionsglasrohr mit etwa 2 cm² Querschnitt aufgesetzt. Läßt man in dieses Rohr eine genau passende Kugel hineinfallen, die gut schließt, aber doch ohne wesentliche Reibung beweglich ist, so führt die Kugel auf dem eingeschlossenen Gasvolumen Schwingungen aus, aus deren Dauer sich $c_p/c_v = k$ nach der Formel

$$k = \frac{4\pi^2 \cdot m \cdot v}{q^2 \cdot p \cdot t^2}$$

berechnen läßt.

In dieser Gleichung bietet die Bestimmung der Werte auf 0,1% außer bei t keine Schwierigkeiten. t geht aber quadratisch ein, und deshalb ist gerade an dieser Stelle eine hohe Genauigkeit erwünscht. Rüchardt mißt nun t mit einem Chronographen, der aber wahrscheinlich mit der Hand betätigt wird. Ich glaube nicht, daß man bei diesem Verfahren eine größere Genauigkeit als 0,1 sec erwarten darf. Die Gesamtdauer von zehn Schwingungen beträgt nun etwa 8,5 sec, es entsteht also ein Fehler von 1 bis 2%, der im Resultat 2 bis 3% ausmacht. Bei praktischen Versuchen, die ich ausführte, schwankte das Resultat denn auch zwischen 1,35 und 1,45. Diesen Fehler sucht Rüchardt nun durch Häufung der Messungen zu verkleinern, was bei der Einfachheit und Schnelligkeit der Messungen auch keine Schwierigkeiten macht. Er gibt als Mittelwert so

* E. Rüchardt, Phys. ZS. **30**, 58—59, 1929, Nr. 2.

einer Reihe von Versuchen für t einen Wert an, der einem $k = 1{,}044$ entspricht, den auch ich als Mittel aus über hundert Versuchen erhielt. Dabei ist nun nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung nur noch ein Fehler von 0,3% zu erwarten. Dieser Wert stimmt mit dem aus Präzisionsmessungen an stehenden Wellen erhaltenen genau überein, und es tritt natürlich die Frage auf, wie eine so langsame Schwingung so gut adiabatisch sein kann. An sich besteht die Möglichkeit, daß zwar die Schwingung nicht adiabatisch ist, daß aber der hierdurch entstehende Fehler durch einen gleich großen, aber entgegengesetzten des Beobachters beim Abstoppen aufgehoben wird. Dafür spricht schon der Umstand, daß die Schwankungen von Versuchen, die unmittelbar nacheinander gemacht wurden, viel geringer sind, als wenn mehr als ein halber Tag dazwischen liegt.

Ich habe daher ein Verfahren zur objektiven Zeitmessung ausgearbeitet, das geeignet sein sollte, den Fehler, der aus der ungenügend adiabatischen

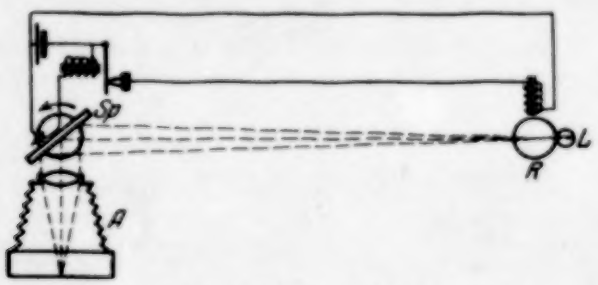


Fig. 1. Schema der Versuchsanordnung.

Schwingung entsteht, zu messen, d. h. es müßte eine Genauigkeit in t von etwa 0,1% erzielt werden können.

Das Prinzip der Methode besteht darin, daß der Schatten der vor einer intermittierenden Lichtquelle schwingenden Kugel mit einem Drehspiegel photographiert wird. Um die Frequenz der Lichtquelle bestimmen zu können, wird ferner noch eine Zeitmarke mit aufgenommen.

Die praktische Ausführung ist in der folgenden Zeichnung dargestellt. L ist die Lichtquelle, eine 50 cm lange und 1 mm weite Kapillare, die mit Hg-Dampf von geringem Druck gefüllt ist und mit Wechselstrom von 8000 Volt und 500 Perioden zum Leuchten gebracht wird. Der 500 Perioden-Strom ist dabei noch durch einen besonderen Unterbrecher im Tempo von 20 pro Sekunde unterbrochen. Das Licht fällt nun von L aus durch das Rohr R, in dem die Kugel schwingt, über den Drehspiegel Sp in den photographischen Apparat A. In dem Moment, in dem das Bild der Röhre an dem einen Plattenende erscheint, wird durch einen am Drehspiegel angebrachten Kontakt und ein damit verbundenes Relais der Strom eines

kleinen Magnets unterbrochen, der die Kugel vor Beginn der Aufnahme am oberen Rande der Röhre hält. Eine mit dieser Anordnung erhaltene Aufnahme ist unten abgebildet. Man sieht auf gleichmäßig hellem Grunde, auf dem die 500 Perioden nicht mehr zu erkennen sind, das Schattenbild der Kurve, die von dem 20 Perioden-Unterbrecher herrührenden senkrechten Linien und außerdem eine Reihe von wagerechten Strichen. Der mit Z bezeichnete Strich stellt die Zeitmarke dar und ist mit einem $^1/_5$ sec-Ticker erhalten. Die übrigen wagerechten Striche sind Marken, die auf der Röhre im Abstand von 10 cm angebracht waren, um in den Aufnahmen nachher einen Längenmaßstab zu haben. Die so erhaltenen Aufnahmen wurden im Verhältnis 1 : 2 auf Papier vergrößert und dann auf folgende Weise

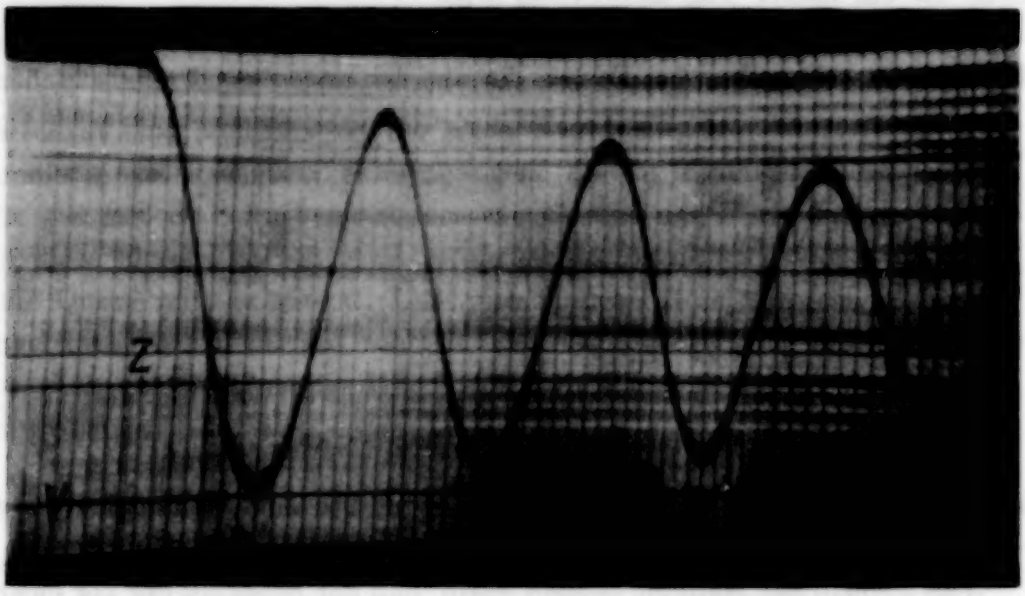


Fig. 2. Aufnahme V (CO_2) (wenig verkleinert).

ausgewertet: Es wird durch Abzählung festgestellt, welchen Bruchteil einer Sekunde das Intervall von einem senkrechten Strich bis zum nächsten bedeutet. Dann wird der Abstand eines Durchganges der Kugel durch die Ruhelage von einer benachbarten Zeitmarke zunächst in Intervallen und daraus in Sekunden umgerechnet. Aus diesen Werten wird dann die Zeit zwischen den geradzahligen Durchgängen durch die Ruhelage einerseits und die zwischen den ungeradzahligen andererseits gemessen. Ich erhalte so aus einer Aufnahme mit vier ganzen Schwingungen im ganzen sechs Resultate, die gemittelt werden, und aus denen der wahrscheinliche Fehler des Resultats berechnet wird. Die Resultate sind in den Tabellen weiter unten angegeben, aus denen man einerseits erkennt, daß bei Luft die erstrebte Genauigkeit erreicht wurde, bei CO_2 allerdings etwas dahinter

zurückbleibt, was zum Teil daran liegen mag, daß die Röhre wegen der CO_2-Füllung nicht mehr wie bei Luft unmittelbar vor dem Versuch peinlich gereinigt werden konnte. Auch waren die Vergrößerungen nicht so scharf ausgefallen.

Da ich bei den ersten Versuchen beobachtet habe, daß die Kugel jedesmal heftig ins Rollen kam, ist bei allen diesen Aufnahmen eine Kugel verwendet worden, bei der ein unten angelöteter dünner Draht das Rotieren verhindern sollte. Die dadurch vergrößerte Dämpfung läßt sich aus den Aufnahmen leicht berechnen, so daß eine entsprechende Korrektur des Resultats keine Schwierigkeiten bereitet. Bei diesen Versuchen mit der nicht rotierenden Kugel ergaben sich für k nun um etwa 1% höhere Werte. Man braucht außerdem auf die genau senkrechte Stellung der Röhre jetzt nicht mehr so peinlich zu achten.

Das Endresultat dieser Messungen liegt um 1% unter dem Wert, der sich aus Präzisionsmessungen an stehenden Schallwellen ergeben hat, und dies dürfte der gesuchte Einfluß der nicht vollkommen adiabatischen Schwingung sein.

Vor kurzem erschien nun eine Veröffentlichung von Rinkel*, der c_p/c_v mit demselben Apparat aus der ersten Falltiefe der Kugel berechnet. Diese Methode hat den Vorteil, daß außer dem sehr genau bekannten Querschnitt der Röhre keine quadratischen Größen in die Formel für k eingehen. Diese Formel lautet:

$$k = \frac{2 \cdot m \cdot g \cdot V}{p \cdot q^2 x},$$

wo x die erste Falltiefe bedeutet. Daß die Kompression gegenüber der im Rüchardtschen Versuch besser adiabatisch sein soll, kann ich nicht einsehen, da man doch mit derselben Schwingungsdauer arbeitet. Die Methode hat aber den neuen Nachteil, daß die erste Falltiefe immer zu tief ausfallen muß, weil die Gleichgewichtslage der Kugel sich senkt. Dieser Fehler wird allerdings in der Praxis mehr oder weniger durch die Verkleinerung der Amplitude durch die Dämpfung kompensiert und kommt erst nach einer entsprechenden Korrektur zum Vorschein. In meinen Tabellen ist die Falltiefe erst auf ruhenden Nullpunkt der Schwingung korrigiert (Korrektur I). Dann ist die Amplitude der ungedämpften Schwingung mit Hilfe des Dämpfungsdekrements ausgerechnet (Korrektur II). Eine entsprechende Korrektur auf die Schwingungsdauer der ungedämpften

* R Rinkel. Phys. ZS. **30**, 805, 1929, Nr. 22.

Schwingung lag bei der Rüchardtschen Methode unter der Fehlergrenze und wurde daher nicht angebracht.

Zusammenstellung der Resultate für Luft*.

Methode Rüchardt.

Aufnahme	Mittlere Schwingungsdauer
I	0,8532 sec
II	0,8569 „
III	0,8553 „
IV	0,8535 „
Mittel	0,8547 ± 0,001 sec

Methode Rinkel.

Aufnahme	Falltiefe	Korrektur I	Korrektur II
I	36,596	35,908	36,842 cm
II	36,883	36,342	37,286 „
III	35,812	35,157	36,379 „
IV	36,363	36,007	36,942 „
Mittel	36,414	35,755	36,862 cm

$t =$ 0,8547 ± 0,001 sec $p =$ 759,5 ± 0,3 mm Hg
$m =$ 16,71 ± 0,02 g $q =$ 2,0104 ± 0,0005 qcm
$V =$ 6280 ± 3 ccm $x =$ 36,862 ± 0,12 cm

log Dekrement: 0,0623

Es ergibt sich daraus nach

Rüchardt . . . . . $k = 1{,}390 \pm 0{,}003$
Rinkel . . . . . $k = 1{,}373 \pm 0{,}004$

Zusammenstellung der Resultate für CO_2**.

$t =$ 0,8896 ± 0,002 sec
$p =$ 759,0 ± 0,3 mm Hg
$x =$ 38,5 ± 0,7 cm

Die anderen Größen haben dieselben Werte wie bei Luft.

Es ergibt sich nach

Rüchardt . . . . . $k = 1{,}284 \pm 0{,}004$
Rinkel . . . . . $k = 1{,}301 \pm 0{,}08$

Zum Schluß möchte ich nun noch auf den wesentlichsten Vorteil der photographischen Zeitmessung gegenüber der subjektiven eingehen. Es

* Ungereinigte und ungetrocknete Zimmerluft.
** Aus einer Bombe entnommene technische Kohlensäure.

ist nämlich mit Hilfe der Schwankungen der Gleichgewichtslage der Kugel möglich, auf vollkommen adiabatische Schwingungen zu extrapolieren. Ich denke mir zu diesem Zwecke die Schwingung in zwei Teile zerlegt, von denen der eine adiabatisch verläuft. Im zweiten geht dann der Wärmeaustausch mit der Umgebung vor sich. Für den ersten Prozeß ist der Temperaturverlauf durch die Beziehung

$$T/T_0 = (V_0/V)^{k-1} \tag{1}$$

gegeben, für den zweiten dagegen durch die Gleichung

$$T/T_0 = V/V_0. \tag{2}$$

Ich berechne nun erstens die über den Gleichgewichtszustand mit der Umgebung hinaus vorhandene Wärmemenge aus der Gleichung (1). Das Gas hat in jedem Augenblick gegen die Umgebung eine Temperaturdifferenz

$$\Delta T_{\text{mom}} = \Delta T_{\max} \cdot \sin \frac{2 \cdot \pi \cdot z^*}{Z}. \tag{3}$$

$\Delta T_{\max}$ berechne ich nach (1) aus folgendem Ansatz unter Vernachlässigung kleiner Fehler:

$$\left(\frac{V_0}{V_0 - \Delta V_{\max}}\right)^{k-1} = \left(1 + \frac{\Delta V_{\max}}{V_0}\right)^{k-1} = \frac{\Delta T_{\max}}{T_0} + 1. \tag{4}$$

Den Ausdruck auf der linken Seite entwickle ich in eine Reihe, die ich nach dem ersten Gliede abbreche. Gleichung (4) wird dann:

$$(k-1) \cdot \frac{\Delta V_{\max}}{V_0} = \frac{\Delta T_{\max}}{T_0}. \tag{5}$$

Aus Gleichung (3) berechne ich weiter die während einer halben Schwingung im Mittel vorhandene Temperaturerhöhung zu

$$\Delta T = \frac{\Delta T_{\max}}{Z/2} \int_0^{Z/2} \sin \frac{2 \cdot \pi \cdot z}{Z} \, dz = \frac{2 \Delta T_{\max}}{\pi}. \tag{6}$$

Aus (5) und (6) erhält man schließlich

$$\Delta T = \frac{T_0 2}{V_0 \pi} (k-1) \Delta V_{\max}. \tag{7}$$

Diese Temperaturerhöhung ist der über den Gleichgewichtszustand hinaus im Mittel vorhandenen Wärmemenge proportional.

---

* z = Zeit, Z = Schwingungsdauer.

Für den zweiten Prozeß erhalte ich aus (2) ohne weiteres

$$\Delta T' = \frac{T_0}{V_0} \Delta V'. \tag{8}$$

Bei einer Schwingung, die wie die unsere zum Teil adiabatisch, zum Teil isotherm verläuft, ist als Endresultat ein k' zu erwarten, das zwischen dem Wert für isotherme ($= 1$) und dem für adiabatische Prozesse ($= k$) liegt. Dieses k' wird die Differenz $k - 1$ im Verhältnis der an den beiden Prozessen beteiligten Wärmemengen teilen. Also

$$(k' - 1) : (k - k') = \Delta T : \Delta T'$$

oder

$$(k - k') = \frac{\Delta T'}{\Delta T} (k' - 1); \tag{9}$$

schließlich folgt aus (9) mit (7) und (8)

$$(k - k') = \frac{\pi \Delta V'}{2 \Delta V} \cdot (k' - 1)^2. \tag{10}$$

Dabei wird man in der Praxis natürlich das Verhältnis der Volumina durch das Verhältnis der Längen ersetzen. Es ist also $\Delta V'/\Delta V$ das Verhältnis der Verlagerung des Gleichgewichtspunktes nach einer halben Schwingung zu der zugehörigen Amplitude der Schwingung.

Die so berechnete Korrektur fällt nun immer etwas zu groß aus, weil der Gleichgewichtspunkt auch noch aus dem Grunde schwingt, weil immer etwas Luft zwischen Wand und Kugel entweicht. Den Anteil, mit dem diese Ursache an der Gesamtschwingung beteiligt ist, habe ich nun bei meinen Versuchen berechnet. Da der Fehler in der Größenordnung von $1\,‰$ ist, verzichte ich auf Angaben von Einzelheiten der Rechnung und gebe nur das Resultat an. Es ist

$$\Delta = 1 - \frac{2i}{e(Z-1)\left(\sqrt{1 + \frac{4i}{eZ - a}} - 1\right)}.$$

Darin ist $i = \frac{\Delta T V_0}{T_0 q}$, wo ΔT aus Gleichung (7) zu entnehmen ist. e ist die Strecke, um die die Gleichgewichtslage in der ersten Sekunde sinkt. Z ist die Zeit, in der die Kugel das untere Ende der Röhre erreicht und a die Strecke von der ersten Gleichgewichtslage bis zum unteren Rand.

Bei mir ergab sich aus $e = 1{,}53$ cm, $i = 4{,}67$, $a = 35{,}9$ cm und $Z = 46$ sec eine zweite Korrektur $\Delta = 43\,\%$ der ersten.

$\Delta V'/\Delta V$ wurde 0,068 und damit $(k - k') = 0{,}017$, wovon also noch 43% abzuziehen sind. Die Korrektion wird so endgültig $\Delta = 0{,}010$ und $k = 1{,}400 \pm 0{,}003$ bei Luft*; $1{,}292 \pm 0{,}004$ bei CO_2.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für ein Stipendium, das mir diese Arbeit ermöglichte, zu Dank verpflichtet. Außerdem habe ich Herrn Dr. Lorenz, der mir das Präzisionsglasrohr zur Verfügung stellte, zu danken.

* Der Wert ist etwas niedrig wegen des H_2O- und CO_2-Gehaltes der verwendeten Luft.

Quantenelektrodynamik im Konfigurationsraum.

Von **L. Landau** und **R. Peierls** in Zürich.

(Eingegangen am 12. Februar 1930.)

Das elektromagnetische Feld und seine Wechselwirkung mit der Materie wird durch eine Schrödingergleichung im Konfigurationsraum der Lichtquanten beschrieben. Die Resultate sind identisch mit denen von Heisenberg und Pauli.

Einleitung. Heisenberg und Pauli* haben eine Quantentheorie des elektromagnetischen Feldes und seiner Wechselwirkung mit der Materie aufgestellt. Dabei benutzten sie die Methode der gequantelten Wellen. Es erscheint uns zweckmäßig, analog zur gewöhnlichen Quantenmechanik den Konfigurationsraum der Lichtquanten einzuführen. Bei der Durchführung zeigt sich, daß sich die Form der Gleichungen aus wenigen, physikalisch plausiblen Annahmen herleiten läßt. Die Betrachtungen von Dirac u. a.** lassen vermuten, daß die Gleichungen einander äquivalent sind, was wir auch im vierten Abschnitt durch direkte Rechnung bestätigen werden.

Insbesondere ist auch hier die Schwierigkeit nicht behoben, daß die Wechselwirkung eines Teilchens mit sich selbst unendlich groß wird. Die Gleichungen sind also sicher noch nicht die physikalisch richtigen, und wir glauben auch nicht, daß sich dieser Übelstand durch eine rein formale Abänderung beseitigen läßt.

1. Wellengleichung für ein Lichtquant. Es wurde zuweilen die Meinung geäußert, daß es nicht möglich sei, eine Wellengleichung für Lichtquanten aufzustellen, weil für sie keine Erhaltung der Anzahl gilt. Pauli und Heisenberg*** haben zuerst ausgesprochen, daß man diese Schwierigkeit leicht überwinden kann: Man muß ein System von Funktionen im 0, 3, 6, ...-dimensionalen Raum betrachten, von denen die N-te die Wahrscheinlichkeit dafür liefert, daß N Teilchen vorhanden sind, und daß die Konfiguration dieser Teilchen durch den betrachteten Punkt im $3N$-dimensionalen Raum gegeben wird. Diese Funktionen sind dann durch ein simultanes System von Gleichungen zu verknüpfen.

---

* W. Heisenberg und W. Pauli, ZS. f. Phys. **56**, 1, 1929; **59**, 168, 1930 (zitiert als l. c. I und II).

** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243, 1927; P. Jordan, ZS. f. Phys. **45**, 766, 1927; O. Klein und P. Jordan, ebenda **45**, 751, 1927; P. Jordan und E. Wigner, ebenda **47**, 631, 1928.

*** W. Heisenberg und W. Pauli, l. c. II, S. 190.

Wir betrachten als Vorbereitung zunächst den Fall, daß keine Materie vorhanden ist. Dann werden diese Funktionen voneinander unabhängig werden und man darf sich auf die Betrachtung der „einquantigen" beschränken. Von den dreidimensionalen Gleichungen muß man verlangen, daß ihre Lösungen allen möglichen Bewegungs- und Polarisationszuständen eines Lichtquants entsprechen, d. h. allen Lösungen der Maxwellschen Gleichungen:

$$\dot{\mathfrak{E}} = c \operatorname{rot} \mathfrak{H}, \tag{1a}$$

$$\dot{\mathfrak{H}} = -c \operatorname{rot} \mathfrak{E}, \tag{1b}$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = \operatorname{div} \mathfrak{H} = 0. \tag{2}$$

Von diesen Lösungen müssen sich unsere Funktionen aber dadurch unterscheiden, daß sie für ein Lichtquant der Frequenz ω die Zeitabhängigkeit $e^{i\omega t}$ haben, damit (bei der Wechselwirkung mit der Materie) der Energiesatz gilt. Wir dürfen also nicht fordern, daß $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ reell sind. Statt dessen haben wir aber eine andere Nebenbedingung zu stellen, die zum Ausdruck bringt, daß nur Quanten mit positiver Energie vorhanden sind. Wir untersuchen diese Bedingung für den Fall einer ebenen linear polarisierten Welle:

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 e^{i[\omega t + (\mathfrak{k}, \mathfrak{r})]} \qquad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 e^{i[\omega t + (\mathfrak{k}\mathfrak{r})]}.$$

Falls ω negativ ist, können wir es durch $(-c|\mathfrak{k}|)$ ersetzen. (In der üblichen Schreibweise gehört zu positiver Energie eine negative Frequenz.) Aus den Maxwellschen Gleichungen folgt für diesen Fall:

$$-ik\mathfrak{E} = \operatorname{rot} \mathfrak{H} \qquad k = |\mathfrak{k}|. \tag{3}$$

Für jede andere Lösung haben wir zu fordern, daß (3) für jede Fourierkomponente von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ gilt. Zur Abkürzung führen wir einen Operator $\sqrt{\Delta}$ ein, der dadurch definiert ist, daß er eine Funktion

$$\Phi(\mathfrak{r}) = \int \varphi(\mathfrak{k}) e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})} d\Omega \qquad d\Omega = dk_x\, dk_y\, dk_z$$

überführt in

$$\sqrt{\Delta}\Phi = \int i k \cdot \varphi(\mathfrak{k}) e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})} d\Omega. \tag{4}$$

Die Bezeichnung $\sqrt{\Delta}$ rechtfertigt sich dadurch, daß die Wiederholung dieser Operation offensichtlich auf den Laplaceschen Operator führt. Dann müssen wir als Nebenbedingung fordern, daß

$$-\operatorname{rot} \mathfrak{H} = \sqrt{\Delta}\, \mathfrak{E}. \tag{5}$$

Diese Bedingung ist mit den Maxwellschen Gleichungen trivialerweise verträglich. Jetzt ist aber $\mathfrak{H}$ durch $\mathfrak{E}$ eindeutig bestimmt, so daß man nur

noch eine der beiden Funktionen zu bestimmen braucht. Von der Beziehung zu den Feldgrößen ist nur noch sehr wenig übriggeblieben, wir bezeichnen die Wellenfunktion daher nicht mehr mit $\mathfrak{E}$, sondern mit $\mathfrak{F}$. Aus (1a), (2) und (5) folgt dann:

$$\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{F}} = -\sqrt{\Delta}\,\mathfrak{F}, \tag{6a}$$

$$\operatorname{div}\mathfrak{F} = 0. \tag{6b}$$

Wir müssen aber außerdem noch eine Normierungsbedingung hinzufügen, die zum Ausdruck bringt, daß es sich um ein Quant handelt. Es ist naheliegend, dies in folgender Weise zu tun: Hat man wiederum eine monochromatische Welle, so ist in der klassischen Maxwellschen Theorie die Gesamtenergie durch

$$\frac{1}{2}\int (\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)\,dV,$$

die Zahl der Lichtquanten also durch

$$\frac{1}{2h|\omega|}\int (\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)\,dV$$

gegeben $\left(h = \frac{1}{2\pi}\cdot \text{Plancksche Konstante}\right)$. Wir werden also für eine monochromatische Welle

$$\frac{1}{2h|\omega|}\int \mathfrak{F}\,\mathfrak{F}^*\,dV \tag{7}$$

als Lichtquantenzahl bezeichnen†. Wegen unserer Nebenbedingung können wir $|\omega|$ wieder durch ck ersetzen und dann für eine beliebige Feldfunktion, die wir zu gegebener Zeit in der Form

$$\mathfrak{F}(\mathfrak{r}) = \int \mathfrak{f}(\mathfrak{k})\, e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})}\,d\Omega$$

annehmen, die Zahl der Quanten berechnen:

$$N = \frac{1}{2h}\int dV \int \frac{\mathfrak{f}(\mathfrak{k})\,\mathfrak{f}^*(\mathfrak{k}')}{ck}\, e^{i(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}')\mathfrak{r}}\,d\Omega\,d\Omega'. \tag{8}$$

Entsprechend zu (4) definieren wir den Operator

$$\frac{1}{\sqrt{\Delta}}\Phi(\mathfrak{r}) = \int \frac{1}{ik}\,\varphi(\mathfrak{k})\, e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})}\,d\Omega, \tag{9}$$

der sich nach dem Fouriertheorem auch als Integraloperator schreiben läßt:

$$\frac{1}{\sqrt{\Delta}}\Phi(\mathfrak{r}) = \frac{1}{2\pi^2 i}\int \frac{\Phi(\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|^2}\,dV'. \tag{9a}$$

† (7) ist deswegen zulässig, weil nach (5) und (2) $\int \mathfrak{E}\mathfrak{E}^*\,dV = \int \mathfrak{H}\mathfrak{H}^*\,dV$.

Mit dieser Definition wird (8):

$$N = \frac{i}{2hc}\int \mathfrak{F}^*(\mathfrak{r})\frac{1}{\sqrt{\Delta}}\mathfrak{F}(\mathfrak{r})\,dV = \frac{1}{4\pi^2 hc}\int \frac{\mathfrak{F}^*(\mathfrak{r})\,\mathfrak{F}(\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|^2}\,dV\,dV' \quad (10)$$

und die Normierungsbedingung besagt, daß das Integral (10) den Wert 1 haben soll.

Man kann jedoch nicht etwa $\mathfrak{F}^*\frac{1}{\sqrt{\Delta}}\mathfrak{F}$ als Wahrscheinlichkeitsdichte definieren, denn diese Größe ist nicht positiv definit.

Es ist aber noch nicht gelungen, den richtigen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitsdichte zu finden.

2. Mehrere Partikel ohne Wechselwirkung. Wir gehen nun zu dem Fall beliebig vieler Lichtquanten und Elektronen über. Dabei genügt es aber, die Gleichungen für den Fall eines Elektrons anzuschreiben, da sich die für mehrere Elektronen dann durch einfache Verallgemeinerung erhalten lassen. Sei N die Zahl der Quanten, so hat man also eine Gleichung im $(3N+3)$-dimensionalen Raum aufzustellen. Die Lösungen müssen Produkte aus Lösungen der Gleichungen (6) mit einer Lösung der kräftefreien Diracschen Gleichung sein. Daher muß man eine Größe mit $4\cdot 3^N$ Komponenten haben. Wir bezeichnen sie mit

$$F^N_{m_1 m_2 \dots m_N \varrho}(\mathfrak{q}_1, \mathfrak{q}_2 \cdots \mathfrak{q}_N, \mathfrak{Q}, t). \quad (11)$$

ϱ soll sich auf den Index der Diracfunktion beziehen, m_ν bezeichnet die drei Raumrichtungen im Raume des ν-ten Quants, $\mathfrak{Q} = Q_1 Q_2 Q_3$ sind die Koordinaten des Elektrons, $\mathfrak{q}^\nu = q_1^\nu, q_2^\nu, q_3^\nu$ die des ν-ten Quants. Der Übersichtlichkeit halber werden wir jedoch häufig die Indizes fortlassen und einfach F^N schreiben. Es versteht sich dann von selbst, daß ein Differentialoperator, der auf die Koordinaten des ν-ten Teilchens wirkt, sich auch immer auf den Index m_ν bezieht, z. B. $\mathrm{div}_\nu = \sum_{m_\nu}\frac{\partial}{\partial q^\nu_{m_\nu}}$. Differentialoperatoren ohne Index beziehen sich auf die Koordinaten des Elektrons. Ebenso sollen die Diracschen Matrizen, $\alpha^1, \alpha^2, \alpha^3, \alpha^4 = \alpha$, deren erste drei wir auch als Vektor $\mathfrak{a}$ schreiben können, ohne Indizes benutzt werden, und dann immer auf den Index ϱ der dahinterstehenden Funktion wirken.

Nach ihrer Definition genügt also wegen (6) die Funktion F der Gleichung

$$\left(\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} + (\mathfrak{a}, \mathrm{grad}) + \frac{imc}{h}\alpha\right)F^N + \sum_\nu \sqrt{\Delta_\nu}\,F^N = 0. \quad (12)$$

In bekannter Weise wählen wir natürlich nicht die einfachen Produktfunktionen, sondern diejenigen Linearkombinationen, die ungeändert bleiben, wenn man die Punkte q_ν und die zugehörigen Indizes m_ν in gleicher Weise permutiert (Symmetrieprinzip).

Der Deutlichkeit halber schreiben wir diese Gleichungen für den Fall $N = 0$ und $N = 1$ explizite auf:

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} F^0_\varrho + (\mathfrak{a}_{\varrho\sigma}\,\mathrm{grad})\, F^0_\sigma + \frac{i m c}{h}\,\alpha_{\varrho\sigma} F^0_\sigma = 0, \tag{13}$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathfrak{F}^1_\varrho + (\mathfrak{a}_{\varrho\sigma}\,\mathrm{grad})\,\mathfrak{F}^1 + \frac{i m c}{h}\,\alpha_{\varrho\sigma}\mathfrak{F}^1_\sigma + \sqrt{\Delta_1}\,\mathfrak{F}^1_\varrho = 0. \tag{14}$$

Außerdem gilt natürlich noch immer die Nebenbedingung

$$\mathrm{div}_\nu F^N = 0, \tag{12a}$$

d. h. z. B.:

$$\mathrm{div}_1 F^1(\mathfrak{q}_1, \mathfrak{Q}) = 0. \tag{14a}$$

Als Normierung haben wir zu fordern, daß

$$J_N = \left(\frac{i}{2hc}\right)^N \int F^{*N}\,\frac{1}{\sqrt{\Delta_1}}\cdots\frac{1}{\sqrt{\Delta_N}}\cdot F^N\, dW\, dV_1 \cdots dV_N = 1, \tag{15}$$

$$dW = dQ_1\, dQ_2\, dQ_3,$$

$$dV_\nu = dq^\nu_1\, dq^\nu_2\, dq^\nu_3.$$

Es ist nach der Ableitung von (12) evident, daß sowohl (12a) wie (15) mit den Gleichungen verträglich sind, d. h. von selbst für alle Zeiten gelten, wenn sie zur Zeit Null erfüllt sind.

3. Wechselwirkung. Wenn wir die Wechselwirkung der Teilchen untereinander in Rechnung stellen wollen, so haben wir die Gleichungen in mehrfacher Weise abzuändern. Zunächst gilt sicher kein Erhaltungssatz mehr für die Zahl der Lichtquanten. Dann können wir also von dem Integral J_N in (15) nicht mehr verlangen, daß es konstant bleibt. Es soll vielmehr die Wahrscheinlichkeit dafür angeben, daß gerade N Quanten vorhanden sind. Wir müssen aber immer noch fordern, daß eine Bedingung der Form

$$\sum_{N=0}^{\infty} J_N = 1 \tag{16}$$

besteht. Diese Bedingung muß natürlich für alle Zeiten gelten, und wir werden sehen, daß die Möglichkeiten bei der Aufstellung der Gleichungen dadurch sehr eingeschränkt werden.

Weiterhin haben wir zu beachten, daß die klassische Gleichung (2) nur für den materiefreien Fall gilt und sonst durch

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = \varrho \tag{17}$$

zu ersetzen ist. Wir wollen es zunächst noch offen lassen, wie diese Gleichung in unserer Theorie allgemein zu formulieren ist, d. h. was wir allgemein an Stelle von (12a) setzen müssen. Aber für den Spezialfall $N = 1$, d. h. für (14a) ist diese Frage leicht zu beantworten. Dieser Ausdruck bedeutet ja die Ladungsdichte an der Stelle $\mathfrak{q}$, unter der Annahme, daß das Elektron sich am Punkt $\mathfrak{Q}$ befindet. Es ist wohl kaum möglich, hierfür einen anderen plausiblen Ausdruck zu finden als

$$\operatorname{div}_1 \mathfrak{F}^1_\varrho(\mathfrak{q}\,\mathfrak{Q}) = e \cdot \delta(\mathfrak{q} - \mathfrak{Q}) \cdot F^0_\varrho(\mathfrak{Q}). \tag{18}$$

$\delta(\mathfrak{r}) = \delta(x) \,.\, \delta(y) \,.\, \delta(z)$ ist die dreidimensionale Diracsche singuläre Funktion*.

Jetzt müssen wir aber beachten, daß die Relation (5) sich nur auf den divergenzfreien Teil von $\mathfrak{E}$ bezog. Spaltet man $\mathfrak{E}$ in einen divergenzfreien und einen rotationsfreien (transversalen und longitudinalen) Teil, so überlegt man sich leicht, daß der erste durch

$$-\frac{\operatorname{rot}\operatorname{rot}}{\Delta}\mathfrak{E}$$

gegeben wird. Wir müssen also in (12) den Operator $\sqrt{\Delta_\nu}$ ersetzen durch

$$-\frac{\operatorname{rot}_\nu \operatorname{rot}_\nu}{\sqrt{\Delta_\nu}}. \tag{19}$$

Ebenso können wir nur verlangen, daß das Normierungsintegral für den transversalen Teil von F die Form (10) behält. Für den Beitrag des longitudinalen Anteils ist noch ein Faktor willkürlich. Die Gleichungen bekommen aber die einfachste Form, wenn man das Integral (10) für das totale F beibehält. Diese Schreibweise bedeutet anschaulich, daß einem longitudinalen Quant eine elektrische Feldstärke von gleicher Amplitude korrespondiert wie zu einem transversalen Quant gleicher Wellenlänge.

Außerdem haben wir die Wirkung des Feldes auf das Elektron zum Ausdruck zu bringen. Ein einzelnes Elektron muß eine kräftefreie Bewegung ausführen, solange überhaupt keine Quanten vorhanden sind, d. h. solange nur F^0 von Null verschieden ist, dagegen wird es im allgemeinen abgelenkt werden, sobald ein Quant anwesend ist. Wir müssen also in der Gleichung (13) noch Glieder hinzufügen, die von $\mathfrak{F}^1$

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 621, 1927.

abhängen. Diese Glieder müssen natürlich zu den Potentialgliedern in der Diracschen Gleichung analog sein, allerdings mit einer charakteristischen Abweichung. Betrachtet man nämlich ein Elektron unter dem Einfluß eines äußeren, konstant vorgegebenen elektrischen Feldes, so ist klassisch seine Energie $e \cdot V$. Betrachten wir aber das gesamte Feld als durch Elektronen erzeugt, so müssen wir die Energie jedes Elektrons zu $\frac{1}{2} eV$ ansetzen, um die Wechselwirkung richtig zu erhalten, weil wir sonst dieselbe Energie zweimal zählen. Dieser in der klassischen Theorie zur Genüge bekannte Umstand bringt es mit sich, daß wir in die Diracgleichung nur die Hälfte der Potentiale einzusetzen haben. Wir haben bisher immer nur mit den Feldstärken gearbeitet und müssen jetzt noch die Potentiale durch die Feldstärken ausdrücken. Diese Bestimmung ist nur dann eindeutig, wenn wir noch eine Nebenbedingung für die Potentiale stellen, wofür sich die Bedingung

$$\operatorname{div} \mathfrak{A} = 0 \tag{20}$$

als bequem erweist. Mit dieser Bedingung und den Gleichungen

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad} \varphi - \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{A}}, \quad \mathfrak{H} = \operatorname{rot} \mathfrak{A}$$

lassen sich die Potentiale darstellen als*

$$\mathfrak{A} = -\frac{\operatorname{rot}}{\Delta} \mathfrak{H}; \quad \varphi = -\frac{\operatorname{div}}{\Delta} \mathfrak{E}. \tag{21}$$

Die Größen, die wir an die Stelle von $\varphi \cdot \psi_\varrho$, $\mathfrak{A} \cdot \psi_\varrho$ in die Diracgleichung einsetzen, werden also mit Rücksicht auf (5), (19) und (21) die Form haben:

$$-\frac{1}{2} \frac{\operatorname{div}_1}{\Delta_1} F^1_\varrho(\mathfrak{q}, \mathfrak{Q}); \quad -\frac{1}{2} \frac{\operatorname{rot}_1 \operatorname{rot}_1}{\Delta_1^{3/2}} F^1_\sigma(\mathfrak{q}, \mathfrak{Q}), \tag{22}$$

so daß also die Gleichung (13) übergeht in

$$\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} F^0 + (\mathfrak{a}, \operatorname{grad}) F^0 + \frac{i m c}{h} \alpha F^0$$
$$+ \frac{i e}{2 h c} \left[\frac{\operatorname{div}_1}{\Delta_1} F^1(\mathfrak{Q}, \mathfrak{Q}) + \mathfrak{a} \frac{\operatorname{rot} \operatorname{rot}_1}{\Delta_1^{3/2}} F^1(\mathfrak{Q}, \mathfrak{Q}) \right] = 0. \tag{23}$$

Diese Zusatzglieder in dem Ausdruck für $\partial F^0 / \partial t$ liefern auch einen Beitrag zu $\partial J_0 / \partial t$. Wegen der Erhaltung der Normierung muß diese Änderung durch eine entsprechende Änderung von J_1 kompensiert werden. Wir müssen also in (14) noch Zusatzglieder hinzufügen, die von F^0 abhängen.

* Die Bedeutung des Operators $1/\Delta$ ist nach dem Früheren wohl unmittelbar verständlich.

(Das bedeutet physikalisch, daß aus der Existenz einer Einwirkung des Feldes auf das Elektron notwendig die Existenz einer entsprechenden Wirkung des Elektrons auf das Feld folgt.) Um die Form dieser Glieder anzugeben, berechnen wir $\frac{\partial}{\partial t} J_0$. Dabei kann man sich aber leicht davon überzeugen, daß die longitudinalen Glieder von (22) mit Rücksicht auf (18) keinen Beitrag liefern, so daß wir das erste Glied von (22) fortlassen und das zweite durch

$$\frac{ie}{2\hbar c}\,\mathfrak{a}\,\frac{1}{\sqrt{\Delta_1}}\,F^1(\mathfrak{Q}\mathfrak{Q})$$

ersetzen können. Schließlich erhält man

$$\frac{1}{c}\frac{\partial J_0}{\partial t} = +\int F^{*0}\,\frac{ie}{2\hbar c}\,\mathfrak{a}\,\frac{1}{\sqrt{\Delta_1}}\,F^1(\mathfrak{Q},\mathfrak{Q})\,dW + \int F^0(\mathfrak{Q})\,\frac{ie}{2\hbar c}\,\mathfrak{a}^*\,\frac{1}{\sqrt{\Delta_1}}\,F^{*1}(\mathfrak{Q}\mathfrak{Q})\,dW.$$

Das läßt sich umformen zu

$$+\frac{i}{2\hbar c}\int \frac{1}{\sqrt{\Delta_1}}\,F^{*1}(\mathfrak{q}\mathfrak{Q})\cdot\delta(\mathfrak{q}-\mathfrak{Q})\,e\,\mathfrak{a}\,F^0(\mathfrak{Q})\,dV_1\,dW + \cdots$$

Man sieht also, daß es zur Konstanz von ΣJ_N erforderlich ist, daß wir in (14) ein Glied

$$e\,\mathfrak{a}\,\delta(\mathfrak{q}-\mathfrak{Q})\cdot F^0(\mathfrak{Q}) \tag{24}$$

hinzufügen. Das Auftreten dieses Gliedes ist nun genau das, was man an dieser Stelle erwarten sollte, denn $e\,\mathfrak{a}\,\delta(\mathfrak{q}-\mathfrak{Q})$ ist ja der Ausdruck für die Stromdichte an der Stelle $\mathfrak{q}$ in der Diracschen Theorie und das Glied entspricht genau dem Gliede mit der Stromdichte in den Maxwellschen Gleichungen. Hierdurch gewinnen wir auch eine weitere Bestätigung für den Faktor $\frac{1}{2}$ bei den Potentialgliedern in der nullten Gleichung.

Man hätte die Form dieses Zusatzgliedes auch aus der Verträglichkeit der Divergenzbedingung mit den Gleichungen erschließen können. Bildet man nämlich die Divergenz von Gleichung (14) mit dem Zusatz (24) und berücksichtigt (18), so erhält man (13), multipliziert mit einem Faktor $\delta(\mathfrak{q}-\mathfrak{Q})$. Damit ist also die Verträglichkeit der Gleichungen nachgewiesen, bis auf die Zusatzglieder, durch die sich (23) von (13) unterscheidet. Wir müssen also noch zweierlei ändern: Erstens müssen wir noch ganz entsprechende Zusatzglieder in (14) hinzufügen und außerdem müssen wir noch eine zu (18) analoge Nebenbedingung zwischen F^2 und F^1 annehmen. Dann folgt aber wieder aus der Konstanz der Normierung, daß wir Glieder,

die zu (24) analog sind, in der Gleichung für F^3 addieren müssen. Schließlich muß man also allgemein folgende Gleichungen ansetzen:

$$\left.\begin{aligned}&\left(\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}+(\mathfrak{a}\,\mathrm{grad})+\frac{imc}{h}\alpha\right)F^N-\sum_\nu\frac{\mathrm{rot}_\nu\,\mathrm{rot}_\nu}{\sqrt{\Delta_\nu}}F^N\\&+\frac{ie}{2hc}\left[\frac{\mathrm{div}_{N+1}}{\Delta_{N+1}}F^{N+1}(q_1\cdots q_N,\mathfrak{Q},\mathfrak{Q})\right.\\&\left.+\frac{\mathfrak{a}\,\mathrm{rot}_{N+1}\,\mathrm{rot}_{N+1}}{\Delta_{N+1}^{3/2}}\cdot F^{N+1}(q_1\cdots q_N\mathfrak{Q},\mathfrak{Q})\right]\\&+e\,\mathfrak{a}\sum_\nu F^{N-1}(q_1\cdots q_{\nu-1}\,q_{\nu+1}\cdots q_N\mathfrak{Q})\cdot\delta(q_\nu-\mathfrak{Q})=0\end{aligned}\right\}\tag{25}$$

und dabei als Nebenbedingungen fordern:

$$\mathrm{div}_\nu F^N=e\,\delta(q_\nu-\mathfrak{Q})\,F^{N-1}(q_1\cdots q_{\nu-1}\,q_{\nu+1}\cdots q_N,\mathfrak{Q}).\tag{25a}$$

Wir können nun auch sofort angeben, wie die Gleichungen auf den Fall mehrerer Elektronen zu verallgemeinern sind: Man braucht ja keine Wechselwirkungen zwischen den Elektronen anzunehmen, sondern kann die Wechselwirkungsterme zwischen den einzelnen Elektronen und den Lichtquanten addieren. Auch die Zahl der Gleichungen wird nicht erhöht, da wir für die Materie eine Erhaltung der Teilchenzahl annehmen. Man erhält für diesen Fall*:

$$\left.\begin{aligned}&\left(\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}+\sum_p(\mathfrak{a}_p\,\mathrm{grad}_p)+\frac{imc}{h}\alpha_p\right)F^N(q_1\cdots q_N\mathfrak{Q}_1\cdots\mathfrak{Q}_n)\\&\qquad-\sum_\nu\mathrm{rot}_\nu\,\mathrm{rot}_\nu\,\frac{1}{\sqrt{\Delta_\nu}}F^N\\&+\frac{ie}{2hc}\sum_p\left[\frac{\mathrm{div}_{N+1}}{\Delta_{N+1}}F^{N+1}(q_1\cdots q_N\mathfrak{Q}_p\mathfrak{Q}_1\cdots\mathfrak{Q}_n)\right.\\&\left.+\mathfrak{a}_p\frac{\mathrm{rot}_{N+1}\,\mathrm{rot}_{N+1}}{\Delta_{N+1}^{3/2}}F^{N+1}(q_1\cdots q_N,\mathfrak{Q}_p,\mathfrak{Q}_1\cdots\mathfrak{Q}_n)\right]\\&+e\sum_{p,\nu}\mathfrak{a}_p\,\delta(q_\nu-\mathfrak{Q}_p)\,F^{N-1}(q_1\cdots q_{\nu-1}\,q_{\nu+1}\cdots q_N\mathfrak{Q}_1\cdots\mathfrak{Q}_n)=0\end{aligned}\right\}\tag{26}$$

und

$$\begin{aligned}&\mathrm{div}_\nu F^N(q_1\cdots q_N\mathfrak{Q}_1\cdots\mathfrak{Q}_n)\\&=e\sum_p\delta(q_\nu-\mathfrak{Q}_p)\,F^{N-1}(q_1\cdots q_{\nu-1}\,q_{\nu+1}\cdots q_N,\mathfrak{Q}_1\cdots\mathfrak{Q}_n).\end{aligned}\tag{26a}$$

4. Verhältnis zur Heisenberg-Paulischen Theorie. In diesem Abschnitt wollen wir zeigen, daß die hier aufgestellten Gleichungen mit denen von Heisenberg und Pauli inhaltlich völlig äquivalent sind.

* Die Matrizen $\mathfrak{a}_p$, α_p wirken auf den zum p-ten Elektron gehörigen Index ϱ_p der dahinterstehenden Funktion.

Damit erbringen wir zugleich den Beweis der relativistischen Invarianz unserer Gleichungen, die aus der Art ihrer Ableitung bei der dreidimensionalen Schreibweise, die ein Koordinatensystem bevorzugt, nicht streng folgt. Natürlich könnte man die Invarianz auch direkt verifizieren, indem man den zu einer Lorentztransformation gehörigen Operator A (vgl. l. c. II) für unsere Gleichungen umrechnet.

Um einen direkten Vergleich der beiden Theorien zu bekommen, empfiehlt es sich, die Heisenberg-Paulischen Gleichungen einer Umformung zu unterziehen. Es ist nämlich für unseren Zweck bequemer, nicht mit den stehenden Eigenschwingungen eines Hohlraumes, sondern mit fortlaufenden Wellen zu operieren, die man, um diskrete Eigenschwingungen zu erhalten, zweckmäßig einer periodischen Randbedingung unterwirft.

Man beachte noch, daß wir Heavisidesche Einheiten für die Feldstärken benutzt haben und $h/2\pi$ durch h ersetzt. Man erhält dann für die Hamiltonfunktion bis auf den Materieteil, an dessen Behandlung nichts geändert wird [vgl. l. c. II, Gleichung (42)]:

$$H = \int dV \left[\frac{1}{4} \left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i} \right)^2 + \frac{c^2}{2} \Pi_k^2 + e \Phi_k \alpha_{\varrho\sigma}^k \psi_\varrho^* \psi_\sigma \right]. \quad (27)$$

Wir entwickeln Φ und Π in eine Fourierreihe:

$$\Phi_i = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cdot L^{-3/2} \cdot \sum_{\mathfrak{k}} e^{\frac{2\pi i \mathfrak{k} \mathfrak{x}}{L}} \sqrt{\frac{cL}{k}} \left[\mathfrak{e}_i^{\mathfrak{k}1} (A_{\mathfrak{k}1} + A_{\mathfrak{k}-1}) + \mathfrak{e}_i^{\mathfrak{k}2} (A_{\mathfrak{k}2} + A_{\mathfrak{k}-2}) + \mathfrak{e}_i^{\mathfrak{k}3} q_{\mathfrak{k}3} \sqrt{2} \right], \quad (28)$$

$$\Pi_i = L^{-3/2} \sum_{\mathfrak{k}} e^{\frac{2\pi i \mathfrak{k} \mathfrak{x}}{L}} \sqrt{\frac{\pi k}{Lc}} \left[-i \mathfrak{e}_i^{\mathfrak{k}1} (A_{\mathfrak{k}1} - A_{\mathfrak{k}-1}) - i \mathfrak{e}_i^{\mathfrak{k}2} (A_{\mathfrak{k}2} - A_{\mathfrak{k}-2}) + \mathfrak{e}_i^{\mathfrak{k}3} p_{\mathfrak{k}3} \cdot \sqrt{2} \right]. \quad (29)$$

Hier sind $\mathfrak{e}^{\mathfrak{k}1}$, $\mathfrak{e}^{\mathfrak{k}2}$ Vektoren vom Betrage 1 senkrecht zu $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{e}^{\mathfrak{k}3} \| \mathfrak{k}$. Es soll ferner $\mathfrak{e}^{\mathfrak{k}1} = \mathfrak{e}^{-\mathfrak{k}1}$, $\mathfrak{e}^{\mathfrak{k}2} = \mathfrak{e}^{-\mathfrak{k}2}$, aber $\mathfrak{e}^{\mathfrak{k}3} = -\mathfrak{e}^{-\mathfrak{k}3}$ gelten. Dann müssen die folgenden Vertauschungsrelationen gelten:

$$[A_{\mathfrak{k}\lambda}, A_{\mathfrak{k}-\lambda}] = 0; \quad [A_{\mathfrak{k}\lambda}, A_{-\mathfrak{k},\lambda}] = 0; \quad [A_{\mathfrak{k}\lambda}, A_{-\mathfrak{k}-\lambda}] = h \quad (\lambda = 1, 2), \quad (30)$$

$$[p_{\mathfrak{k}3}, q_{-\mathfrak{k}3}] = -ih. \quad (30a)$$

Diese Beziehungen, sowie die Bemerkung, daß Φ, Π reelle Größen, ihre Operatoren also hermitisch sind, berechtigen zu dem Ansatz

$$A_{\mathfrak{k}\lambda} = \sqrt{h}\, e^{-\frac{i\vartheta_{\mathfrak{k}\lambda}}{h}} \cdot N_{\mathfrak{k}\lambda}^{1/2}; \quad A_{-\mathfrak{k}-\lambda} = \sqrt{h}\, N_{\mathfrak{k}\lambda}^{1/2} e^{\frac{i\vartheta_{\mathfrak{k}\lambda}}{h}}. \quad (31)$$

Für den longitudinalen Teil ist jedoch ein anderes Verfahren zweckmäßig: Es gilt ja noch die Nebenbedingung, die sich in unseren Variablen schreibt:

$$\left(p_{t3} + \frac{i\,e}{\sqrt{8\,\pi^3\,c\,k^3}}\,e^{-\frac{2\pi i t \mathfrak{Q}}{L}}\right)\varphi\,(N_{t\lambda}, P_{t3}, \mathfrak{Q}) = 0. \tag{32}$$

Diejenigen Funktionale, die dieser Nebenbedingung genügen, bilden ein mit anderen nicht kombinierendes Teilsystem, und für alle q-Zahlen haben nur diejenigen Matrixelemente physikalische Bedeutung, die zu zwei mit der Nebenbedingung verträglichen Zuständen gehören.

Wir wollen nun statt (32) die Bedingung

$$\left(B_{t3} + \frac{i\,e}{\sqrt{8\,\pi^3\,c\,k^3}}\,e^{-\frac{2\pi i t \mathfrak{Q}}{L}}\right)\varphi = 0; \quad B_{t3} = p_{t3} + i\,q_{-t3} \tag{32a}$$

einführen und entsprechend in der Hamiltonfunktion p_{t3} durch B_{t3} ersetzen. Wir erhalten so zwar andere Funktionale, aber die Relationen zwischen allen eichinvarianten Größen bleiben ungeändert, da in dem durch (32a) ausgewählten Teilsystem alle Matrixelemente von q_{t3} verschwinden, wie man leicht einsieht, indem man (32a) für $-\mathfrak{t}$ anschreibt und auf beiden Seiten zum konjugiert Komplexen übergeht. Diese Möglichkeit beruht darauf, daß die Realität des longitudinalen Teiles der Feldstärke keine neue Bedingung ist, sondern schon aus $\operatorname{div}\mathfrak{E} = \varrho$ folgt. Für die Größen B_{t3} gelten nun Vertauschungsrelationen, die zu (30) analog sind, so daß wir setzen können:

$$B_{t3} = -\,i\,\sqrt{h}\,e^{-\frac{i}{h}\,\varepsilon_{k3}}\,N_{t3}^{1/2}. \tag{33}$$

In dem Gliede mit $B_{t3}B_{-t3}$ in der Hamiltonfunktion drückt man vorher noch zweckmäßig einen Faktor durch (32a) aus. So kommt man schließlich, statt der Schlußgleichung (l. c. II, 69), auf:

$$\left.\begin{aligned}
&[(-E + \sum N_{t\lambda}\,h\,\omega_{t\lambda})\,\delta_{\varrho\sigma} - i\,k\,c\,(\mathfrak{a}_{\varrho\sigma}\,\mathrm{grad}) + m\,c^2\,\alpha_{\varrho\sigma}]\,\varphi_\sigma\,\{N_{t\lambda}, \mathfrak{Q}\}\\
&-\frac{1}{4\pi}\sum_{\mathfrak{t}}\sqrt{\frac{h}{\pi\,c\,k^3}}\,\omega_{\mathfrak{t}}\,(N_{t3}+1)^{1/2}\,e^{\frac{2\pi i t \mathfrak{Q}}{L}}\,\varphi_\varrho(\cdots N_{t3}+1\cdots)\\
&+\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\cdot\sum_{k,\,\lambda=1,2} e\,\mathfrak{a}_{\varrho\sigma}\sqrt{\frac{hc}{k}}\cdot\frac{1}{L}\\
&\qquad\cdot\mathfrak{e}_{t\lambda}\Big[N_{t\lambda}^{1/2}\,e^{-\frac{2\pi i t \mathfrak{Q}}{L}}\,\varphi_\sigma(\cdots, N_{t\lambda}-1, \cdots \mathfrak{Q})\\
&+(N_{t\lambda}+1)^{1/2}\,e^{\frac{2\pi i t \mathfrak{Q}}{L}}\,\varphi_\sigma(\cdots, N_{t\lambda}+1, \cdots \mathfrak{Q})\Big]\\
&+\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sum_{\mathfrak{t}} e\,\mathfrak{a}_{\varrho\sigma}\sqrt{\frac{hc}{k}}\,\frac{1}{L}\,\mathfrak{e}_{t3}\,e^{-\frac{2\pi i t \mathfrak{Q}}{L}}\,N_{t3}^{1/2}\,\varphi_\sigma(\cdots, N_{t3}-1, \cdots \mathfrak{Q}) = 0
\end{aligned}\right\} \tag{34}$$

mit der Nebenbedingung

$$\sqrt{h}\,(N_{\mathfrak{k}\lambda}+1)^{1/2}\cdot\varphi\,(N_{\mathfrak{k}\lambda}+1,\cdots\mathfrak{Q}) = e\cdot\frac{e^{-\frac{2\pi i\mathfrak{k}\mathfrak{Q}}{L}}}{\sqrt{8\pi^3 c\,k^3}}\,\varphi\,(N_{\mathfrak{k}\lambda}\cdots\mathfrak{Q}). \quad (34\,a)$$

Wir bilden nun in bekannter Weise† die Funktionen:

$$F^0_\varrho = \varphi_\varrho\,(0,0\cdots 0,\mathfrak{Q}),$$

$$F^1_\varrho\,(\mathfrak{q},\mathfrak{Q}) = \sqrt{4\pi}\cdot i\,c\,L^{-3/2}\sum_{\mathfrak{k},\lambda}\mathfrak{e}_{\mathfrak{k}\lambda}\sqrt{\frac{k\,h}{L\,c}}\,e^{\frac{2\pi i\mathfrak{k}\mathfrak{q}}{L}}\,\varphi_\varrho\,(0\cdots 1_{\mathfrak{k}\lambda}\cdots\mathfrak{Q}),$$

$$F^2_\varrho\,(\mathfrak{q}\,\mathfrak{q}'\,\mathfrak{Q}) = -4\pi c^3 L^{-3}$$

$$\Big\{\sum_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'\lambda\lambda'}{}'\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{k\,k'}\,\frac{h}{L\,c}\,\mathfrak{e}_{\mathfrak{k}\lambda}\mathfrak{e}_{\mathfrak{k}'\lambda'}\,e^{\frac{2\pi i(\mathfrak{k}\mathfrak{q}+\mathfrak{k}'\mathfrak{q}')}{L}}\,\varphi_\varrho(0\cdots 1_{\mathfrak{k}\lambda}\cdots 1_{\mathfrak{k}'\lambda'}\cdots)$$

$$+\sum_{\mathfrak{k}\lambda}k\cdot\frac{h}{L\,c}\,\mathfrak{e}_{\mathfrak{k}\lambda}\,\mathfrak{e}_{\mathfrak{k}\lambda}\,e^{\frac{2\pi i}{L}\mathfrak{k}(\mathfrak{q}+\mathfrak{q}')}\,\varphi_\varrho(0\cdots 2_{\mathfrak{k}\lambda}\cdots)\Big\}\ \text{usw.}$$

Wir setzen nun (34) für den Fall an, wo alle $N=0$ sind; die in dieser Gleichung auftretenden $\varphi_\varrho\,(0\ldots 1,\,0\ldots\mathfrak{Q})$ drücken wir durch F^1 aus. Auf diese Weise erhalten wir (25) für $N=0$. Ebenso kommen wir auf (25, 1), wenn wir in (33) alle $N=0$ setzen, bis auf ein gewisses $\mathfrak{k}\lambda$, für das $N_{\mathfrak{k}\lambda}=1$, dann mit

$$i\sqrt{4\pi}\,c\,L^{-3/2}\sqrt{\frac{k\,h}{L\,c}}\,\mathfrak{e}_{\mathfrak{k}\lambda}\,e^{\frac{2\pi i\mathfrak{k}\mathfrak{q}}{L}}$$

multiplizieren und über alle $\mathfrak{k}$ und λ summieren.

Ferner kann man sich in der gleichen Weise leicht davon überzeugen, daß (33a) mit (25a) identisch ist, und daß die Normierungsbedingung

$$\sum_{N_1}\sum_{N_2}\cdots\sum_{N_{\mathfrak{k}\lambda}}\int\varphi_\varrho\,\{N_{\mathfrak{k}\lambda}\,\mathfrak{Q}\}\,\varphi^*_\varrho\,\{N_{\mathfrak{k}\lambda}\cdots\mathfrak{Q}\}\,dW = 1$$

auf (16) führt.

Damit ist die Identität der beiden Gleichungssysteme nachgewiesen.

5. Impuls- und Feldoperatoren. Man wird erwarten, daß der Operator des Gesamtimpulses hier durch

$$-i\,h\sum_n \mathrm{grad}_n \quad (35)$$

gegeben wird, wobei die Summation über alle Teilchen (Materie und Lichtquanten) zu erstrecken ist. Man sieht nun sofort, daß (35) wirklich ein Integral der Bewegungsgleichungen ist, da in (25) nur Koordinatendifferenzen explizit vorkommen. Man kann auch einsehen, daß (35) die einzige Größe ist, die für diesen Zweck in Frage kommt.

† Vgl. z. B. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243, 1927.

Ferner ist es noch interessant, den Operator der elektrischen und magnetischen Feldstärke an einem Punkte $\mathfrak{r}$ aufzustellen. Dazu bemerken wir, daß für diese Operatoren die Maxwellschen Gleichungen als q-Zahlrelationen erfüllt sein müssen. Insbesondere muß das für die Gleichung $\operatorname{div}\mathfrak{E} = \varrho$ gelten, und man sieht daraus, daß der longitudinale Teil des elektrischen Feldes durch den Operator

$$\mathfrak{E}_{\text{long}}(\mathfrak{r})\, F^N(\mathfrak{q}_1 \cdots \mathfrak{q}_N \mathfrak{Q}) = F^{N+1}_{\text{long}}(\mathfrak{q}_1 \cdots \mathfrak{q}_N, \mathfrak{r}, \mathfrak{Q})$$

dargestellt werden muß. Es läge nun nahe, allgemein für den Feldoperator

$$F^N \to F^{N+1}(\mathfrak{q}_1 \cdots \mathfrak{q}_N, \mathfrak{r}, \mathfrak{Q}) \tag{36}$$

anzusetzen. Das ist jedoch nicht zulässig, weil zwar der longitudinale Teil von (36) wegen der Nebenbedingung (25a) hermitisch ist, der transversale aber noch nicht. Wir müssen also den transversalen Teil von (36) noch hermitisieren und werden so auf den Operator

$$\left.\begin{aligned}
&\mathfrak{E}_l(\mathfrak{r})\, F^N_{m\varrho}(\mathfrak{q}_1 \cdots \mathfrak{q}_N \mathfrak{Q}) = \frac{1}{2}\Big\{ F^{N+1}_{m_1 \cdots m_N l \varrho}(\mathfrak{q}_1 \cdots \mathfrak{q}_N \mathfrak{r} \mathfrak{Q}) \\
&+ \frac{\operatorname{grad}\operatorname{div}_{N+1}}{\Delta_{N+1}} F^{N+1}_{m_1 \cdots m_N l \varrho}(\mathfrak{q}_1 \cdots \mathfrak{q}_N \mathfrak{r}, \mathfrak{Q}) \\
&+ ih \cdot \sum_\nu \Big[\sqrt{\Delta_\nu}\, \delta_{m_\nu l} - \frac{1}{\sqrt{\Delta_\nu}} \frac{\partial^2}{\partial x_l \partial q'_{m_\nu}} \Big] \\
&\delta(\mathfrak{q}_\nu - \mathfrak{r})\, F^{N-1}_{m_1 \cdots m_{\nu-1} m_{\nu+1} m_N \varrho}(\mathfrak{q}_1 \cdots \mathfrak{q}_{\nu-1} \mathfrak{q}_{\nu+1} \cdots \mathfrak{q}_N \mathfrak{Q}) \Big\}
\end{aligned}\right\} \tag{37}$$

geführt*. Man kann nachrechnen, daß (37) wirklich die Maxwellschen Gleichungen erfüllt, und daß man durch Umrechnung der Operatoren von Heisenberg und Pauli ebenfalls auf (37) geführt wird.

In analoger Weise läßt sich der Operator der magnetischen Feldstärke definieren, wenn man beachtet, daß unsere Funktion $\mathfrak{F}$ wegen (5) zugleich Repräsentant der elektrischen und der magnetischen Feldstärke ist und wieder hermitisiert. Natürlich gelten für diese Operatoren dieselben Vertauschungsregeln wie bei Heisenberg und Pauli.

Die Verfasser sind Herrn Prof. Pauli für zahlreiche kritische Bemerkungen zu großem Dank verpflichtet.

Zürich, Physikal. Institut der Eidgenössischen Techn. Hochschule, Januar 1930.

* Wegen des im vierten Abschnitt diskutierten Umstandes ist der longitudinale Teil des Feldoperators nicht eindeutig bestimmt; man könnte auch einen Operator definieren, der identisch hermitisch ist, jedoch den Maxwellschen Gleichungen nur infolge der Nebenbedingung genügt.

Zur Deutung einiger Prädissoziationserscheinungen in Bandenspektren.

Von **G. Stenvinkel** in Stockholm.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1930.)

Es wird gezeigt, wie eine Erhöhung des Gasdruckes der Lichtquelle unter gewissen Bedingungen bewirken kann, daß Übergänge aus Prädissoziationszuständen im Molekül unter Emission von Lichtquanten erhalten werden können. Weiter wird der von E. Bengtsson beobachtete Druckeffekt in den AlH-Banden ($^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$) in Übereinstimmung hiermit gedeutet.

Bei Atomen mit mehreren gleichwertigen Elektronen gibt es Zustände, die energetisch im Bereich der stationären Zustände des Atomions liegen. Wentzel* und Fues** haben dabei die Wahrscheinlichkeit eines strahlungslosen Übergangs (Augereffekt) zwischen diesen Zuständen wellenmechanisch berechnet. Gleicherweise wurden auch die von Henri bei einigen Molekülspektren beobachteten Erscheinungen (Prädissoziation) von Bonhoeffer und Farkas*** gedeutet, wonach Kronig**** die Wahrscheinlichkeit solchen strahlungslosen Zerfalls der Moleküle wellenmechanisch berechnet hat. Endlich gibt Rice† die durch diesen Prozeß bedingte Breite der Spektrallinien an, falls die Störungsmatrix bekannt ist. Im Anschluß an diese Betrachtungen wollen wir im folgenden einige besonders bei den Spektren der Metallhydride (MeH) auftretende Erscheinungen untersuchen.

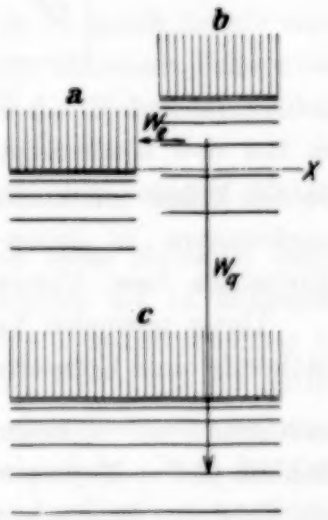


Fig. 1.

Um die Verhältnisse besser überblicken zu können, wollen wir in Fig. 1 ein Energiediagramm betrachten, das die Kernschwingungsenergie einiger Elektronenzustände eines Moleküls angibt. Wir haben dabei die oberen Elektronenzustände so gewählt, daß die diskreten Termwerte der

* G. Wentzel, ZS. f. Phys. **43**, 524, 1927; Phys. ZS. **29**, 321, 1928.
** E. Fues, ZS. f. Phys. **43**, 726, 1927.
*** K. F. Bonhoeffer und L. Farkas, ZS. f. phys. Chem. **134**, 337, 1928.
**** R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928.
† O. K. Rice, Phys. Rev. **33**, 748, 1929.

Kernschwingungszustände des Elektronenterms b von einem Punkte X an in das kontinuierliche Gebiet des Elektronenzustandes a eintauchen. Die hier durch die Natur der Elektronenzustände bedingte Wahrscheinlichkeit eines strahlungslosen Übergangs $b \rightarrow a$, sowie die von diesem bedingte Lebensdauer im Zustand b bezeichnen wir mit $(W_e)_{vJ}$ bzw. τ_1. Die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs vom Zustand b zu einem dritten Zustand c unter Emission eines Lichtquants und die von dieser bedingte Verweilzeit in b bezeichnen wir mit W_q bzw. τ_2. Ist $\tau_1 \ll \tau_2$, so wird der Bruchteil erregter Moleküle, welche den Zustand b unter Strahlung verlassen, $W_q/(W_e + W_q)$ sehr klein, was auch die Tatsache verständlich macht, warum

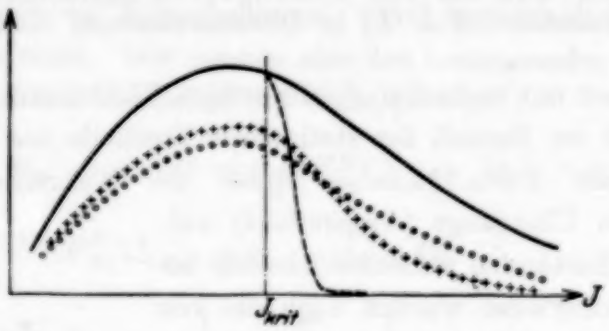


Fig. 2.

in den bisher untersuchten Prädissoziationserscheinungen nur solche Fälle vorkommen, in denen der prädissoziierte Zustand als Endzustand des Emissions- bzw. Absorptionsprozesses fungiert.

Unter normalen Verhältnissen, d. h. ohne Prädissoziation werden die Moleküle eines Kernschwingungszustandes auf die verschiedenen Rotationszustände J einem Boltzmannfaktor $e^{-\frac{E}{kT}}$ mal einer a-priori-Wahrscheinlichkeit $(2J + 1)$ proportional verteilt. In Fig. 2 ist der J-Wert als Abszisse, die Zahl der Moleküle als Ordinate aufgetragen*. Wir bekommen so bei dem thermischen Gleichgewicht des Gases etwa die ausgezogene Kurve. Im Zustand b, wobei dieser für einen Kernschwingungszustand v bei einem kritischen Rotationszustand J_{krit} ins kontinuierliche Gebiet der Eigenwerte von a eintaucht, bekommen wir dann nach obiger Überlegung eine andere Kurve. Von $J = J_{\text{krit}}$ an müssen wir nämlich berücksichtigen, daß gewisse Moleküle den Zustand b strahlungslos verlassen. Hierbei wird die Verweilzeit τ_3 dieser Moleküle $\left(\frac{1}{\tau_3} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}\right)$ von der Wahrscheinlichkeit $(W_e)\ J_v$

* Die Übergangswahrscheinlichkeit W_q ist wie bekannt vom J praktisch unabhängig.

$+W_q$ bestimmt, und es wird also das bei Temperaturgleichgewicht herrschende Verteilungsgesetz der Moleküle gestört.

Bei verhältnismäßig kleinem Gasdruck in der Lichtquelle ($\sim$ 1 mm Hg), wo der Mittelzeitwert (t) zwischen zwei Stößen von gleicher oder größerer Ordnung als die Verweilzeit der erregten Moleküle (etwa 10^{-8} sec) mit $J < J_{\text{krit}}$ ist, stellt sich kein der Temperatur entsprechendes Gleichgewicht ein. Die diesem Falle entsprechende Verteilung der Moleküle ist in Fig. 2 durch eine gestrichelte Kurve wiedergegeben. Da die Intensität der Bandenlinien den Ordinatenwerten in der Figur proportional sein sollte, ergibt sich eine Intensitätsabnahme der den Zuständen $J \geqq J_{\text{krit}}$ entsprechenden Linien. Durch Vergleich zwischen experimentell festgestellten Intensitäten einer Bandenserie (P, Q, R) und den aus den dem Übergang entsprechenden Intensitätsgleichungen berechneten Intensitäten können wir angeben:

1. die Werte von J_{krit},
2. das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten $W_q : W_e$.

Wird der Gasdruck der Lichtquelle gesteigert (z. B. durch Zusatz eines Fremdgases), und gehen wir zum entgegengesetzten extremen Falle über, daß t dabei klein im Verhältnis zu τ_3 ist, so wird die Wahrscheinlichkeit groß, daß die Moleküle im fraglichen Schwingungszustand sich auf die verschiedenen J-Werte in Übereinstimmung mit dem obigen Faktor $(2J+1)\, e^{-\frac{E}{kT}}$ verteilen. Dies bedeutet, daß hier mehr Moleküle durch Stöße von $J < J_{\text{krit}}$ zu $J \geqq J_{\text{krit}}$ übertragen werden als in entgegengesetzter Richtung. Die diesem Fall entsprechende Molekülverteilung ist in Fig. 2 punktiert. Bei dem Druck von etwa 1 Atm. dürfte sich ein Mittelzustand zwischen den nun skizzierten Extremen einstellen; dies sei etwa durch die mit Kreuzen gezeichnete Kurve veranschaulicht. Nun ist auch die Intensität der Bandenlinien den Ordinatenwerten der Kurve proportional.

Aus der durchgeführten Überlegung können gewisse Schlüsse gezogen werden. Bei kleinem Druck der Lichtquelle erhält man im hier betrachteten Falle (Prädissoziation im Anfangszustand des Prozesses) in jeder Bandenserie Linien, deren Intensität kleiner ist als der Wert, den die Formel für Linien von Anfangszuständen mit $J \geqq J_{\text{krit}}$ fordert. Unter gewissen Bedingungen $(W_e)_J \gg W_q$ kommen die Serien schroff abgebrochen zum Vorschein. Wird der Gasdruck der Lichtquelle gesteigert, so wird damit auch die Intensität der Linien von Anfangszuständen mit $J \geqq J_{\text{krit}}$ gesteigert, und neue Linien treten hervor. Bei hinreichend hohem Druck dehnen sich freilich sämtliche Linien zufolge Lorentz-Stoßeffekten und Starkeffekten

aus, aber hierzu kommt für Linien mit $J \geqq J_{krit}$ noch ein neuer Effekt, die Prädissoziationsverbreiterung*.

Eine genaue Untersuchung von J_{krit} durch Vergleichung von beobachteten und aus Intensitätsformeln berechneten Intensitäten erlaubt eine sichere Feststellung der Dissoziationsgrenze des störenden Elektronenzustandes (a). Wenn es möglich ist, J_{krit} exakt festzustellen, wird also diese Grenze zwischen den Energiewerten von J_{krit} und $J_{krit} - 1$ eingeschlossen.

Um das oben Erwähnte zu prüfen, wählen wir das Spektrum des AlH. Aus den Untersuchungen von Eriksson und Hulthén, sowie Bengtsson

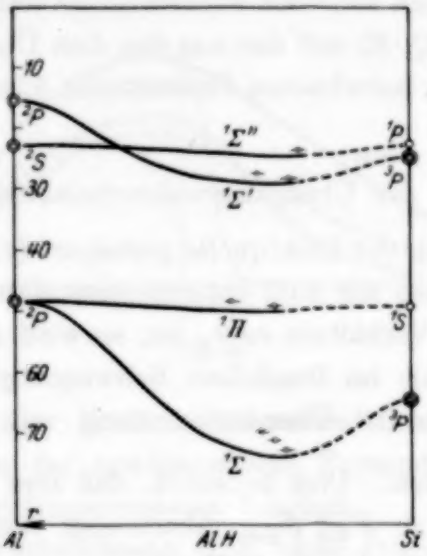


Fig. 3.

und Rydberg** kennen wir hier vier Elektronenzustände. Der Normalzustand ($^1\Sigma$) sowohl als der erste erregte Zustand ($^1\Pi$) werden nach Bengtsson und Hulthén in ein normales H-Atom und ein normales Al-Atom (^2P) dissoziiert. Der Dissoziationswert des Normalzustandes wurde zu 24610 cm^{-1} berechnet. Die Potentialkurven*** dieser beiden Elektronenzustände sind in Fig. 3 dargestellt. Die Untersuchungen von Bengtsson

* Daß erregte Moleküle Stöße mit Molekülen eines Fremdgases überleben und daß dabei große Änderungen der J-Werte eintreten können (sowie auch Änderungen der Kernschwingungszustände) wird von den Versuchen R. W. Woods und F. W. Loomis' über das Fluoreszenzspektrum des Jods bei Zusatz von Helium (Phil. Mag. **6**, 231, 1928) sehr schön gezeigt.

** G. Eriksson und E. Hulthén, ZS. f. Phys. **34**, 775, 1925; E. Bengtsson, ebenda **51**, 889, 1928; E. Bengtsson und E. Hulthén, ebenda **52**, 275, 1928; E. Bengtsson und R. Rydberg, ebenda **59**, 540, 1930.

*** E. Bengtsson und E. Hulthén, Trans. Far. Soc. 1929, S. 751.

und von Bengtsson und Rydberg ergeben, daß bei $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-Banden ein Druckeffekt auftritt, der ganz mit dem oben behandelten übereinstimmt. Bei niedrigem Druck brechen die Serien jäh ab, bei höherem kommen mehrere Linien zum Vorschein, deren Anzahl mit dem Druck wächst; die letzten Linien sind diffus.

In diesem Falle können die Termwerte der beiden Dissoziationsprodukte um nicht mehr als etwa 100 cm^{-1} differieren (= Aufspaltung in die ^2P-Dubletten von Al). Franck und Sponer* fassen das schnelle Abbrechen der Serien nicht als eine Prädissoziation nach der oben mitgeteilten Ansicht auf, sondern als eine reine Dissoziation des Moleküls, weil sie annehmen, daß eine gewisse Wahrscheinlichkeit für einen strahlungslosen Übergang aus dem diskreten zum dissoziierten Zustand vorliegt, sobald die Summe der Schwingungs- und Rotationsenergie die Dissoziationsenergie übersteigt. Es würde schwierig sein, in diesem Falle zu entscheiden, was geschieht, ob also die Zerfallsprodukte das dem $^1\Pi$-Zustand entsprechende Dissoziationsresultat sein werden, oder das dem $^1\Sigma$-Zustand entsprechende oder eine Mischung von beiden. In jedem Falle gilt jedoch die oben gegebene Deutung des Druckeffektes. In einem der von Franck und Sponer angeführten Beispiele, dem Normalzustand des HgH, zeigt Oldenberg**, wie eine andere Deutung als die von Franck und Sponer gegebene angeführt werden kann, nämlich daß das schroffe Abbrechen der Serien darauf beruht, daß die Potentialkurve der entsprechenden Rotationsquantenzahl einen labilen Punkt hat. In diesem Falle ist die letzte Linie in jeder Serie stark ausgebreitet und geschwächt, und die vorangehende Linie ist etwas diffus***. — In allen übrigen von Franck und Sponer angeführten Beispielen einer strahlungslosen Dissoziation kann man das Abbrechen der Serien als Prädissoziation deuten.

Wenn die Kurven der Intensitätsverteilung beim Übergang $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ in AlH nach der Formel von Mulliken**** ausgerechnet werden, findet man, daß die von Bengtsson und Rydberg bestimmten Intensitäten von P (15) in der (0,0)-Bande und die von P (6) in der (1,1)-Bande kleiner sind als die so berechneten. Dies ergibt, falls die Abweichung als eine beginnende Prädissoziation gedeutet wird, einen Dissoziationswert für den Normalzustand, der zwischen 24710 und 24770 cm^{-1} liegt. Werden die anomalen

---

* J. Franck und H. Sponer, Gött. Nachr. 1928, S. 241.

** O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **56**, 563, 1929.

*** Eine eingehende Vergleichung der letzten Linien dieser Banden mit den letzten Linien in den AlH-Banden ($^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$) ist von mir angefangen worden.

**** R. S. Mulliken, Phys. Rev. **29**, 391, 1927.

Intensitätsverhältnisse in Übereinstimmung mit Franck und Sponer gedeutet, so soll aber dieser Wert dem $^1\Pi$-Zustand zugeordnet werden.

Eriksson und Hulthén teilen mit, daß eine Rotverschiebung der letzten Linien der Serien vorkommt, und zeigen, daß diese Anomalie auf den $^1\Pi$-Zustand zurückzuführen ist. Wird die Rotationsenergie graphisch als eine Funktion der Rotationsquantenzahlen dargestellt, so tritt für $J = 15$ ein Knick in der Kurve im oberen Zustand der (0,0)-Bande ein. In der (1,1)-Bande ist die Rotationsenergie nicht mit genügender Genauigkeit bekannt, um eine Entscheidung hierüber zu erhalten.

Kronig* gibt eine Näherungsformel an, mit deren Hilfe man bei Prädissoziation die Anzahl von Zerfallen pro Sekunde und Molekül und folglich auch dessen durch den Zerfall bedingte mittlere Lebenslänge t schätzen kann. Die Linien der Anfangszustände $J = 22$ in der (0,0)-Bande und diejenigen $J = 11$ in der (1,1)-Bande zeigen nach den Untersuchungen von Bengtsson und Rydberg eine typische Verbreiterung. In beiden Fällen bekommt man $T \sim 7\,\tau_1$**, wo T die Rotationsperiode ist. Das Verhältnis T/τ_1 ändert sich nur langsam mit J (ungefähr 10% von $J = 19$ zu $J = 23$ für $v' = 0$).

Kronig erhält nach obiger Näherungsformel zwei Werte der Störungsmatrix, je nachdem sich die Drehimpulse (A) der Elektronen um die Kernverbindungslinie für die beiden Zustände um 0 oder ± 1 unterscheiden. (In anderen Fällen erhält man keine Prädissoziation.) Im letzten und also hier fraglichen Falle wächst die Störungsmatrix mit dem Quadrat der J-Werte. Indessen gibt diese Schätzung nur die Größenordnung derselben an. Wird Kronigs Wert der Störungsmatrix in die Formel von Rice*** für die Halbwertebreite der Linien eingeführt, so läßt sich diese mit Hilfe der Angaben in der Arbeit von Bengtsson und Rydberg berechnen. Die aus den Versuchen geschätzten Halbwertebreiten scheinen aber nicht ganz hiermit übereinzustimmen, sondern wachsen schneller mit J an.

Wie aus dem oben Erwähnten hervorgeht, kann man also in großen Zügen das schroffe Abbrechen der Serien und die Verbreiterung der Linien als eine Prädissoziation deuten. Dabei aber fallen gewisse Argumente dafür weg, daß das AlH-Molekül im ^2P-Zustand des Al-Atoms gemäß der

---

* R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928.

** O. K. Rice hat (Phys. Rev. **33**, 748, 1929) eine Änderung der Koeffizienten in Kronigs Formel vorgeschlagen, indem er den Faktor 2π einführt, wodurch wir hier annäherungsweise $T = \tau_1$ erhalten. In einer späteren Abhandlung (Phys. Rev. **34**, 1451, 1929) erhält er dagegen denselben Koeffizienten wie Kronig.

*** O. K. Rice, Phys. Rev. **33**, 748, 1929.

obenerwähnten Behauptung dissoziiert wird. In solchen Fällen kann man überhaupt nicht entscheiden, ob das schroffe Ende von Bandenserien durch Dissoziation oder Prädissoziation bedingt ist. Doch spricht hier die lose Bindung, welche durch die niedrige Kernschwingungsfrequenz (niedriger w_0-Wert) zum Vorschein kommt, dafür, daß letzteres der Fall ist.

In den höheren Energiezuständen ($^1\Sigma'$ und $^1\Sigma''$) sind die Verhältnisse nicht genügend bekannt, um eine Entscheidung darüber zu gestatten, ob die hier vermutete Prädissoziation wirklich vorkommt. Solch eine Prädissoziation kann indessen zur Intensitätsverminderung der Banden bei hohem Druck beitragen.

Es ist mir ein Vergnügen, aufs herzlichste E. Bengtsson und R. Rydberg dafür zu danken, daß sie so freundlich waren, mir ihre Versuchsresultate vor der Veröffentlichung zur Verfügung zu stellen.

Zum Schluß möchte ich dem Direktor des Instituts, Herrn Professor E. Hulthén, für viele wertvolle Ratschläge meinen herzlichen Dank aussprechen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, Februar 1930.

Zur Systematik der Bindungstypen zweiatomiger Moleküle.

Von **H. Lessheim** und **R. Samuel** in Breslau.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1929.)

Um einen Beitrag zum Verständnis gewisser empirisch bekannter Unterschiede der Bandenspektren zu leisten, werden die Beziehungen der beiden tiefsten Elektronenterme zweiatomiger Moleküle in bezug auf den Verlauf ihrer Potentialkurven untersucht. Die gegenseitige Lage dieser Kurven führt im Zusammenhang mit der quantenmechanischen Theorie der Molekülbildung zu Schlüssen über die Systematik der Bindungstypen. Analysiert man die verschiedenen Möglichkeiten für den Potentialverlauf, so läßt sich in jedem dieser Fälle ein ganz bestimmter Bindungstyp erkennen. Zum Beispiel ist in der Gruppe der reinen Atommoleküle (unpolare Bindung) zu unterscheiden, ob die Bindung wesentlich auf der Austauschwechselwirkung oder auf Coulombscher Wechselwirkung beruht. Bei Molekülen mit gerader Elektronenzahl und Austauschbindung ist die Dissoziationsenergie des angeregten Zustandes kleiner als die des unangeregten, die Kurven überschneiden sich nicht, die Abschattierung ist rot. Bei ungerader Elektronenzahl und Austauschbindung ist die Dissoziationsenergie des angeregten Molekülzustandes gleichfalls kleiner, die Potentialkurven überschneiden sich jedoch. Auch hier ist die Abschattierung rot. Ungeradzahlige Moleküle mit Coulombbindung haben im angeregten Zustand größere Dissoziationsenergie, die Kurven überschneiden sich demzufolge nicht, die Abschattierung ist violett. Weitere Fälle ergeben sich bei Berücksichtigung der Potentialkurven für Ionenbindung, wobei es sich dann entweder um Ionenmoleküle oder um solche Moleküle handelt, bei denen die Kurve des Ionenpotentials zum ersten Anregungszustand des Moleküls führt. Die Abschattierung des Bandensystems, das dem Übergang zwischen den beiden tiefsten Elektronenzuständen entspricht, läßt sich für jeden Molekültypus theoretisch angeben. Ferner zeigt sich, daß normale Moleküle im Sinne der Chemie — gleichgültig, ob Atom- oder Ionenmoleküle — lediglich die sind, bei denen die Vereinigung zweier unangeregter Atome oder Ionen zu einem Zustand mit größerer Dissoziationsenergie führt, als die Vereinigung eines angeregten und eines unangeregten.

I.

Es ist in der letzten Zeit wiederholt versucht worden, in das Wesen der chemischen Bindung tiefer einzudringen, indem man den Verlauf der Energie eines aus zwei Atomen bestehenden Systems als Funktion des Kernabstandes mit quantenmechanischen Mitteln betrachtete. Energiekurven, die zur Molekülbildung führen, müssen an der Stelle des wirklichen Moleküldurchmessers ein Minimum besitzen.

Vor kurzem haben Heitler und Herzberg* an dieser Stelle eine Arbeit veröffentlicht, in der sie auf die auch von Franck, Birge und Sponer bemerkte Tatsache aufmerksam machen, daß manche Moleküle vom

* W. Heitler und G. Herzberg, ZS. f. Phys. **53**, 52, 1929.

Grundzustand der Elektronenbewegung aus bei der Dissoziation in Atome zerfallen, von denen das eine angeregt ist, während der Zerfall in unangeregte Atome erst von einem angeregten Zustand des Moleküls aus zu erreichen ist. Ein sehr prägnantes Beispiel dafür bietet das Spektrum des CN, dessen Zerfall nach Heitler und Herzberg in Fig. 1 gezeigt wird. Im Grundzustand zerfällt das Molekül bei Vergrößerung des Kernabstandes entlang der ausgezogenen Kurve in ein angeregtes C-Atom (^{5}S-Term) und ein unangeregtes N-Atom. Dagegen geht ein um 1,8 Volt angeregter Molekülzustand beim Zerfall entlang der gestrichelten Kurve in ein unangeregtes C (^3P) und N über.

Da die Londonsche Theorie der unpolaren Bindung bei einer großen Zahl von Atomen vorherige Anregung verlangt, damit das Atom seine wichtigsten Valenzstufen überhaupt betätigen kann, ziehen Heitler und Herzberg aus dem genannten Verhalten mancher Moleküle den Schluß, daß dadurch die Londonsche Theorie bestätigt wird. Selbst wenn die Tatsache des Zerfalls in angeregte Atome vom Grundzustand des Moleküls aus allgemein zutreffen würde, so wäre die Erfüllung dieser für die Londonsche Theorie notwendigen Voraussetzung noch kein hinreichender Beweis für sie. Nun sind aber sämtliche Beispiele, die Heitler und Herzberg diskutieren, nicht normale Moleküle im Sinne der Chemie. In den kleinen Perioden und in den Hauptreihen der großen — von den Übergangselementen sehen wir im Verlauf dieser Arbeit ganz ab — sind als normal nur Moleküle mit gerader Gesamtzahl von Elektronen zu bezeichnen; alle ungeradzahligen sind dagegen entweder dem Chemiker im freien Zustande überhaupt nicht oder nur als ganz instabile Verbindungen bekannt. Solche Moleküle wären z. B. die exothermen NO oder ClO_2; die von Heitler und Herzberg erwähnten Beispiele gehören jedoch sogar ohne Ausnahme der ersten Art an und kommen, wie etwa CN, höchstens als Ionen oder polymerisiert, aber im freien Zustand vor.

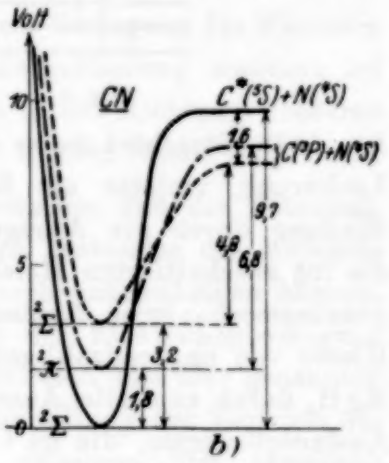


Fig. 1.

Schon vor einiger Zeit hat Ludloff* behauptet, daß dieser chemischen Sonderstellung auch eine spektroskopische entspricht. Die Banden-

* H. Ludloff, Die Naturwissensch. **14**, 981, 1926.

spektren der Moleküle mit gerader Gesamtzahl der Elektronen sollten nämlich rot, die mit ungerader violett abschattiert sein. Eine Ausnahme bildeten nur Verbindungen mit Sauerstoff, die sich genau umgekehrt verhalten sollten. Wenn auch die Ludloffsche Behauptung in dieser Form nicht aufrechterhalten werden kann, so ist sie doch ein Hinweis darauf, daß die Abschattierung der Banden als ein weiterer wichtiger Faktor bei diesen Betrachtungen berücksichtigt werden muß. Rote Abschattierung bedeutet, daß beim Übergang zu einem Zustand höherer Elektronenanregung das Trägheitsmoment des Moleküls und damit auch der Kernabstand größer werden, violette, daß Trägheitsmoment und Kernabstand sich verkleinern.

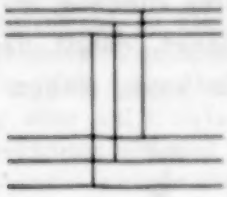


Fig. 2.

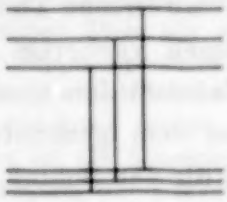


Fig. 3.

Ludloff betrachtet daher rote Abschattierung als einen Beweis für die Lockerung, violette als Beweis für das Festerwerden der chemischen Bindung durch die Anregung. Er hat ferner darauf hingewiesen*, daß die rot abschattierten Moleküle diejenigen sind, deren Bindung durch die quantenmechanische Austauschenergie bewirkt wird, und hat für eine Klasse von ungeradzahligen Molekülen, die Hydride der Erdalkalien, wie MgH, durch explizite Ausrechnung gezeigt, daß hier jedenfalls nicht die Austauschenergie, die im Grundzustand Abstoßung bewirken würde, für die Bindung verantwortlich zu machen ist, und schließt daher auf Coulombsche Anziehung.

Selbst wenn man davon absieht, daß infolge der Auffindung neuer Tatsachen die von Ludloff aufgestellte Regel als unrichtig erwiesen ist, so reicht doch eine Betrachtung der Abschattierung allein zur vollständigen Darstellung sämtlicher möglichen Fälle nicht aus. Um tiefer in die Materie einzudringen, überlegen wir uns zunächst den Zusammenhang zwischen der Abschattierung und den Betrachtungen von Heitler und Herzberg. Die Fig. 2 und 3 stellen Übergänge zwischen zwei Elektronentermen dar, die jeder in mehrere Rotationsterme aufgespalten sind. Ist, wie in Fig. 2, der Grundzustand weiter aufgespalten als der angeregte, so werden, wie man unmittelbar einsieht, die Frequenzen des emittierten Lichtes mit wachsender Rotationsquantenzahl kleiner. Diese Überlegung gilt offenbar

* H. Ludloff, Die Naturwissensch. **16**, 611, 1928.

für alle drei Zweige. Für violette Abschattierung wird dasselbe durch Fig. 3 dargestellt. Dieser Fall liegt dann vor, wenn die Aufspaltung des Grundzustandes geringer ist, als die des angeregten. Wenn nun bei einer Reihe von Molekülen außerdem auch Banden auftreten, die den gleichen Endzustand besitzen, aber umgekehrt abschattiert sind, wie die tiefste, besagt das lediglich, daß ein noch höher angeregter Elektronenterm unter Umständen im Falle der Fig. 2 weiter als der Grundzustand aufgespalten sein kann, bzw. im Falle der Fig. 3 weniger weit. Mit unserem Problem, bei dem es im wesentlichen auf den Vergleich der beiden tiefsten Elektronenterme ankommt, hat das jedoch nicht das mindeste zu tun. Der Grund dafür liegt wohl darin, daß die Austauschenergie eine Funktion der Elektronenquantenzahlen ist, und nach Heisenberg* bei weiterer Anregung eine Grenze erreichen kann, bei der ihr Vorzeichen wechselt. Uns kommt es jedoch lediglich darauf an, festzustellen, in welcher Weise eine geringe Anregung wirkt, und insbesondere welche Verlegung das Minimum der Potentialkurve dabei erfährt. Bei roter Abschattierung wandert bei der ersten Anregung das Minimum der Energie in der Richtung größeren Kernabstandes, bei violetter Abschattierung der tiefsten Bande umgekehrt.

Schon vorher hatte Franck darauf hingewiesen, daß die Potentialkurven des Grundzustandes und des angeregten Zustandes des Moleküls sich in ihrer gegenseitigen Lage und Form dadurch unterscheiden können, daß die Dissoziationsarbeit bei der Anregung der Elektronenbewegung kleiner oder größer wird. Wir wollen nun versuchen, alle hier genannten Überlegungen zu vereinigen, um so zu einer Darstellung des Verlaufs der Potentialkurven zweiatomiger Moleküle zu gelangen, die sämtliche möglichen Typen umfaßt. Um die verschiedenen empirisch bekannten Fälle in einheitlicher Weise theoretisch ableiten zu können, setzen wir neben der Austauschbindung die Existenz der oben erwähnten Coulombbindung voraus.

Dabei sind also die drei folgenden Gesichtspunkte zu beachten: Erstens kann das Minimum der Potentialkurve des angeregten Molekülzustandes, wie eben ausgeführt, bei größerem oder kleinerem Kernabstand als im Grundzustand liegen. Zweitens kann die Dissoziationsenergie größer oder kleiner geworden sein. Drittens können die Kurven sich überschneiden oder nicht überschneiden, d. h. also, es kann unter Umständen der unangeregte Molekülzustand bei adiabatischem Auseinanderführen der Kerne in zwei Atome zerfallen, von denen das eine angeregt ist, während

* W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 49, 619, 1928.

der Zerfall in zwei unangeregte vom angeregten Molekülzustand erreicht wird. Dabei ist zu beachten, daß dieser Fall nur bei Verkleinerung der Dissoziationsenergie eintreten kann.

II.

Wir berücksichtigen bei diesen Überlegungen zunächst nur Moleküle mit Atombindung. Wir meinen damit den Fall, daß die bei Zusammenführung von Ionen entstehende Potentialkurve ganz oberhalb der im folgenden betrachteten beiden Potentialkurven liegt, die durch Zusammenführen von Atomen entstehen. Nachdem wir die verschiedenen Fälle der gegenseitigen Lage dieser beiden Kurven betrachtet haben werden, werden wir uns überlegen, was geschieht, wenn die Ionenkurve eine der Atomkurven oder beide überschneidet.

Betrachten wir zunächst zwei getrennte Atome und bilden das Molekül durch adiabatisches Zusammenführen der Kerne, so müssen wir nach dem oben Gesagten unterscheiden, ob wir zwei unangeregte oder ein angeregtes und ein unangeregtes vereinigen. Wirkt die Anregung des Atoms störend auf die Bindung, so muß die Dissoziationsenergie des entstehenden Molekülzustandes kleiner sein, als die des aus den Grundzuständen der Atome entstehenden, und die dazugehörige Potentialkurve muß flacher verlaufen. Wird dagegen durch die Anregung des Atoms eine Störung beseitigt, so wird umgekehrt die vom angeregten Atomzustand ausgehende Potentialkurve steiler verlaufen als die vom unangeregten ausgehende. Während bei Molekülen mit gerader Elektronenzahl im allgemeinen der erste Fall zutreffen wird, kennzeichnet umgekehrt der zweite Moleküle mit ungerader Elektronenzahl.

Es spielt ferner eine wesentliche Rolle, ob es sich bei dem betrachteten Molekül um Austauschbindung oder um Bindung durch sogenannte Coulombsche Wechselwirkung handelt*. Da sich aus hier nicht weiter zu erörternden Gründen bei Austauschbindung die Anregung des Moleküls — von Ausnahmefällen abgesehen — auf ein an der Bindung beteiligtes Elektron bezieht, muß sie durch die Anregung lockerer werden, während die Bindung durch Coulombsche Wechselwirkung, wie man sich leicht

* Um Mißverständnisse zu vermeiden, möchten wir bemerken, daß es sich bei diesem durch die Quantenmechanik geläufig gewordenen Ausdruck nicht unbedingt um die elektrostatische Anziehung von Ionen handelt. Wo im folgenden diese gemeint ist, werden wir es besonders betonen. Es ist natürlich richtig, daß selbst dann, wenn die Bindung auf der Austauschwechselwirkung beruht, zumindest durch die auch noch vorhandene Coulombenergie eine gewisse Polarität hervorgerufen wird. Man wird ferner sagen können, daß diese dann sicher vorhanden ist, wenn ein Atommolekül durch Coulombsche Wechselwirkung gebunden ist.

allgemein überlegt, und wie Ludloff (l. c.) für die von ihm behandelten Hydride gezeigt hat, bei ungeradzahligen Molekülen mit der Anregung fester wird.

Jetzt läßt sich auch sagen, in welcher Richtung bei allen Molekülen das Bandensystem abschattiert sein muß, das dem Übergang des Moleküls aus dem tiefsten Anregungszustand der Elektronen zum Grundzustand entspricht. Daß nur dieses Bandensystem eine Rolle spielt, und daß für Bandensysteme, die von höher angeregten Zuständen ausgehen, die Verhältnisse anders liegen können, wurde bereits oben begründet.

Es müssen alle diejenigen Banden nach Rot abschattiert sein, bei denen die Dissoziationsenergie des angeregten Molekülzustandes kleiner als die des Grundzustandes ist. Das sind alle Moleküle, deren Bindung auf dem Austausch beruht, gleichgültig, ob sie eine gerade oder ungerade Elektronenzahl besitzen. Dagegen müssen die tiefsten Banden aller derjenigen Moleküle violett abschattiert sein, die durch Coulombsche Wechselwirkung gebunden sind und dabei ungerade Elektronenzahl haben. Bei geradzahligen Molekülen kann keine Coulombbindung vorliegen. In diesem Falle müßte nämlich mindestens eins der beiden Atome eine Edelgasschale haben. Dann stoßen sich aber die beiden Partner ab, so daß es überhaupt zu keiner Bindung kommt. Möglich sind natürlich geradzahlige Ionenmoleküle mit Edelgasschalen der Partner, die durch elektrostatische Anziehung gebunden werden.

Danach ergeben sich vom theoretischen Standpunkt aus für die Atommoleküle folgende Möglichkeiten:

1. Moleküle mit Austauschbindung, bei denen infolgedessen die Dissoziationsenergie mit der Anregung des Moleküls kleiner wird. Bei allen diesen Molekülen ist rote Abschattierung zu erwarten.

a) Geradzahlige, bei denen der in ein angeregtes und ein unangeregtes Atom zerfallende Molekülzustand nach dem oben Gesagten die kleinere Dissoziationsenergie hat.

b) Ungeradzahlige, bei denen die Dissoziationsenergie dieses Molekülzustandes die größere ist.

2. Ungeradzahlige Moleküle mit Coulombbindung. Der Grundzustand des Moleküls hat die kleinere Dissoziationsenergie und führt zum Zerfall in zwei unangeregte Atome. Die Vereinigung eines angeregten und eines unangeregten Atoms führt zu einem angeregten Molekülzustand mit größerer Dissoziationsenergie. Die Abschattierung muß violett sein.

Fall 1a. Als Beispiel betrachten wir das H_2-Molekül (Fig. 4). Heitler und London* haben gezeigt, daß es sich um Austauschbindung handelt. Daher wird bei der Anregung des Moleküls die Bindung lockerer;

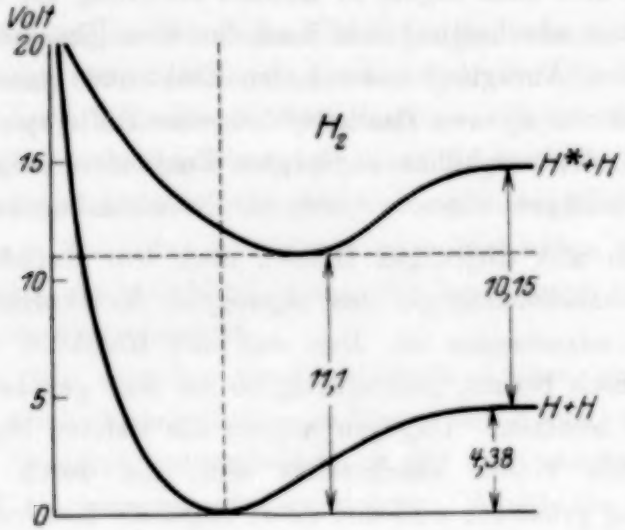


Fig. 4.

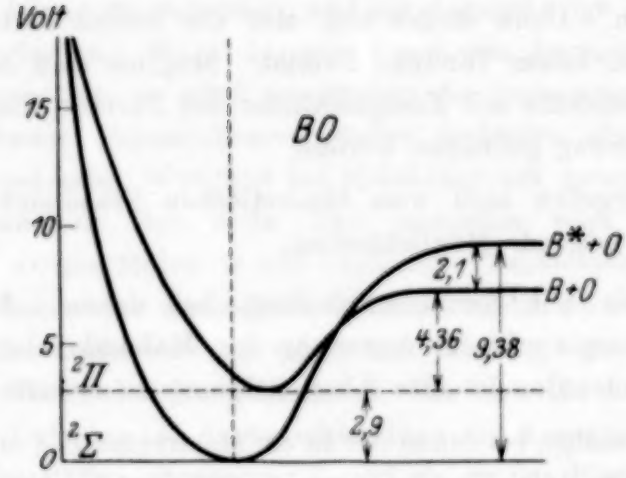


Fig. 5.

die Abschattierung geht nach Rot. Ebenso verhalten sich nahezu alle unpolaren Atommoleküle mit gerader Elektronenzahl, z. B. auch CO.

Fall 1b. Beispiel BO (Fig. 5). Da die Bindung des angeregten Molekülzustandes, weil auf dem Austausch beruhend, lockerer ist als die des unangeregten, andererseits aber die Zusammenführung zweier unangeregter Atome wegen der ungeraden Gesamtzahl der Elektronen zu einem Molekül-

* W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927.

zustand mit größerer Dissoziationsenergie führt, müssen die betrachteten Potentialkurven sich überschneiden. Dies ist der von Heitler und Herzberg allein betrachtete Fall, bei dem der Grundzustand des Moleküls in ein angeregtes und ein unangeregtes Atom zerfällt. Abschattierung rot.

Fall 2. Beispiel HgH (Fig. 6). Dies ist der Fall, den Ludloff (l. c.) behandelt hat. Die Vermutung von Ludloff, daß sich alle ungeradzahligen so verhalten, hat sich nicht bestätigt. Es läßt sich eine Reihe von Gründen für die Annahme angeben, daß die Mehrzahl der Monohydride und Monohalogenide der Erdalkalien und ihrer Nebengruppe zu diesen

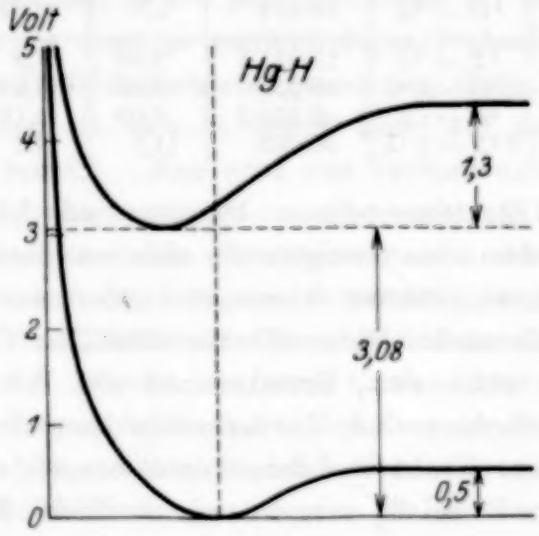


Fig. 6.

Atommolekülen mit Coulombbindung gehören. In dem Fall, wo das Verhältnis der Elektronenaffinität zur Ionisierungsspannung größer wird, könnten auch ungeradzahlige Ionenmoleküle entstehen; dies macht jedoch, wie wir weiter unten sehen werden, nichts aus. Die Spektren der Halogenide sind jedoch noch nicht genügend bekannt, um Genaueres aussagen zu können. Die hier betrachtete Klasse zerfällt vom Grundzustand aus in zwei unangeregte Atome, hat in einem angeregten Molekülzustand größere Dissoziationsenergie und besitzt violette Abschattierung.

In der folgenden Tabelle haben wir einige typische Beispiele aufgezählt. Sie sind unter Berücksichtigung von Elektronenaffinität und Ionisierungsspannung nach abnehmender Polarität geordnet. Die gegenseitige Lage der Potentialkurven, insbesondere auch eine eventuelle Überschneidung, ist aus den angegebenen Zahlen für ν_0 und für die Dissoziationsenergien des angeregten Zustandes (D') und des unangeregten (D'') ohne weiteres ersichtlich. Die Bandensysteme sind die Übergänge zwischen

Fall	Molekül	Elektronensprung	ν_0		Dissoziationsarbeit		Abschattierung
			cm^{-1}	Volt	D'	D''	
2	MgF . .		27 825,5	3,43	3,97	3,68	V
	MgH . .	$^2\Pi - {}^2\Sigma$	19 280	2,38	2,18	2,11	V
	BeH . .	$^2\Pi - {}^2\Sigma$	20 032	2,47			V
	ZnH . .	$^2\Pi - {}^2\Sigma$	23 263,6	2,87			V
	CdH . .	$^2\Pi - {}^2\Sigma$	22 277,6	2,75			V
	HgH . .	$^2\Pi - {}^2\Sigma$	24 933,9	3,08	1,3	0,5	V
	NO . . .	$^2\Sigma - {}^2\Pi$	44 076	5,44	11,78	7,64	V
1b	CaH . .	$^2\Pi - {}^2\Sigma$	14 392	1,78			R
	BO . . .	$^2\Pi - {}^2\Sigma$	23 834,1	2,94	4,4	9,36	R
	C^+O . .	$^2\Pi - {}^2\Sigma$	15 591,5	1,92	6,14	9,82	R
	CN . . .	$^2\Pi - {}^2\Sigma$	14 374	1,77	6,83	9,7	R
1a	CuH . .	$^1\Sigma - {}^1\Sigma$	23 311,1	2,88	1,9	3,0	R
	CO . . .	$2\,^3\Pi - 1\,^1\Sigma$	48 530	5,99	6,34	11,22	R
	O_2 . . .	$^3\Sigma - {}^3\Sigma$	49 359,3	6,09	1,19	6,65	R
	H_2 . . .	$2\,^3\Sigma - 1\,^1\Sigma$	90 083	11,1	3,4	4,38	(R)

den beiden tiefsten Elektronentermen. Dabei war jedoch zu berücksichtigen, daß entsprechend dem oben Gesagten der eine von ihnen aus dem Grundzustand der zusammengeführten Atome, der andere aus einem angeregten hervorgegangen sein muß. Diese selbstverständliche Forderung bedingt, daß dann, wenn etwa dem Grundzustand der Atome mehrere tiefe Molekülterme zuzuordnen sind, der außerdem benutzte Molekülterm der tiefste sein muß, der nicht aus dem Grundzustand der Atome entsteht. Dieser Fall liegt z. B. bei O_2 vor, wo wir an Stelle des $^1\Sigma$-Terms, der ebenso wie der tiefe $^3\Sigma$-Term dem Grundzustand zuzuordnen ist, einen angeregten $^3\Sigma$-Term benutzen mußten*.

Das Molekül CaH fällt unter den Fall 1b, während die übrigen Hydride und Fluoride der Erdalkalien zur Gruppe 2 gehören. Es ist aber nach den gesamten Überlegungen, die wir vorher angestellt haben, trotzdem dort am Platze, weil das dem Übergang $^2\Pi - {}^2\Sigma$ entsprechende Bandensystem rote Abschattierung zeigt. Daraus folgt, daß die Dissoziationsenergie bei der Anregung des Moleküls kleiner wird. Es liegt also offenbar Austauschbindung und nicht Bindung durch Coulombsche Wechselwirkung vor. In bester Übereinstimmung damit steht, daß auch andere Überlegungen zu dem gleichen Schluß geführt haben. Die Monohydride der leichten Erdalkalien sind als Moleküle mit einer starken Polarität aufzufassen**; für CaH hat indessen Mulliken*** bewiesen, daß

* Vgl. auch die inzwischen erschienene Arbeit von G. Herzberg, ZS. f. Phys. **57**, 601, 1929, Tabelle 2.

** R. Mecke, ZS. f. Phys. **42**, 390, 1927.

*** R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 761, 1928.

es diese Polarität nicht besitzt. Da die Bindungsfestigkeit der 4*s*- und der 3*d*-Elektronen bei den auf Argon folgenden Elementen nahezu gleich ist und von Element zu Element schwankt, so daß hinter Ca die Reihe der Übergangselemente beginnt, nehmen wir an, daß im Calciumhydrid das Elektron des Wasserstoffs etwa die Rolle eines 3*d*-Elektrons für das dem Scandiumatom ähnliche CaH–Molekül spielt. Dann ist klar, weshalb bei CaH Austauschbindung vorliegt, während BeH und MgH Coulombbindung zeigen. SrH und BaH müßten sich ähnlich verhalten, sind aber leider noch nicht gemessen. Der Unterschied zwischen MgH und CaH würde danach in gewisser Weise dem der Atome Al und Sc analog sein. Unsere Erklärung des sonst so merkwürdigen Verhaltens des CaH entspricht genau dem Hydridverschiebungssatz von Grimm*. Sie hat mit ihm gemeinsam, daß sie sich in erster Linie auf die Anlagerung des Wasserstoffatoms bezieht. Man wird von Verbindungen mit komplizierteren Atomen nicht ohne weiteres dasselbe erwarten können; hier wird das Eintreten einer ähnlichen Erscheinung von dem Verhältnis der Elektronenaffinität und der Ionisierungsspannung der Partner abhängen.

Ähnlich wie die Spektren der Monohydride der Erdalkalien verhält sich auch das des NO, obwohl hier keine Coulombbindung vorliegt. Der Grund mag darin liegen, daß auch bei ihm eine der Hauptvalenzen nicht aktiv ist. Jedoch ist zu beachten, daß eine vollkommen befriedigende Zuordnung der Molekülterme zu denen der getrennten Atome beim NO-Spektrum noch nicht erreicht ist, und daß man es sich deshalb vorbehalten muß, auf die Bindung gerade dieses Moleküls noch einmal zurückzukommen**.

III.

Wenn die Potentialkurve der Ionenbindung nicht mehr weit oberhalb der bisher betrachteten Kurven liegt, sondern diese überschneidet, so müssen wir unterscheiden, ob ihr Minimum zwischen die beiden Atomkurven oder noch unter das der tieferen kommt. Im zweiten Falle haben wir es mit Molekülen zu tun, die jedenfalls im Grundzustand Ionenmoleküle sind. Verhält sich die Kurve, die aus der Zusammenführung eines unangeregten und eines angeregten Ions entsteht, den Atomkurven gegenüber genau so, so daß auch ihr Minimum unterhalb der Minima der Atomkurven liegt, dann haben wir nur die beiden Ionenkurven im Ver-

* H. G. Grimm, ZS. f. Elektrochemie **31**, 474, 1925.

** Anmerkung bei der Korrektur: Auch in der Darstellung von G. Herzberg, ZS. f. Phys. **57**, 629, 1929, differieren die aus dem Bandenspektrum etwas abweichend berechneten Atomterme mit den wirklichen Termen zum Teil um mehr als 15 %.

hältnis zueinander zu betrachten, ohne daß die Atomkurven uns etwas dabei angehen. Voraussetzung ist, daß die Auseinanderführung der Kerne wirklich adiabatisch erfolgt, was wohl als Gedankenexperiment der Fall ist, wenn wir die Dissoziation aus den Schwingungsquanten extrapolieren.

Häufiger wird der Fall sein, daß nur die eine der beiden Ionenkurven ihr Minimum unterhalb der Minima der Atomkurven hat, während das Minimum der anderen Ionenkurve höher liegt. Die beiden zu vergleichenden Kurven sind jetzt die Kurve der Ionenbindung, die dem Zerfall entweder in zwei unangeregte Ionen oder in ein angeregtes und ein unangeregtes Ion entspricht, und die darüberliegende Kurve der Atombindung, gleichfalls mit dem Zerfall in zwei normale Atome oder in ein normales und ein angeregtes. In diesem Falle ist es gleichgültig, ob beim Übergang von einer Ionenkurve zur darüberliegenden oder von einer Atomkurve zur anderen die Dissoziationsenergie größer oder kleiner wird. Es kommt nur auf den Übergang zwischen Ionenkurve und Atomkurve an, bei dem die Dissoziationsenergie der Ionenkurve größer ist als die der Atomkurve. Ebenso wäre es wahrscheinlich, wenn die Elektronenaffinität die Ionisationsenergie überwiegt*; dieser Fall könnte nur bei Cs F, Rb F, K F, Cs Cl vorliegen, die aber noch nicht untersucht sind.

Wir wollen nicht alle Möglichkeiten durchdiskutieren, sondern beschränken uns auf die, für die uns Beispiele bekannt sind.

Der oben als 2 bezeichnete Fall, aber diesmal für Ionenkurven, liegt möglicherweise bei gewissen Monohalogeniden, evtl. auch Hydriden der Erdalkalien vor. Nach den Untersuchungen von Franck** und seinen Mitarbeitern bildet Na Halogenide, die Ionenmoleküle, Ag solche, die Atommoleküle sind. Da die Ionisierungsspannung des Na 5,12, die des Ag 7,54 Volt beträgt, könnte man annehmen, daß etwa Mg mit 7,61 Volt Atommoleküle, Sr mit 5,67 Volt Ionenmoleküle bildet. Betrachten wir den Extremfall, und nehmen wir einmal an, daß der Austausch überhaupt keine Rolle spielt, und daß die Bindung lediglich durch elektrostatische Anziehung bewirkt wird, so muß die Dissoziationsenergie bei der Anregung eines aus einem einfach ionisierten Erdalkaliatom und einem Halogenion bestehenden Moleküls größer werden, wenn sich die Anregung auf das die elektrostatische Anziehung gewissermaßen schwächende zweite Außenelektron des Erdalkaliatoms bezieht; dagegen würde sie kleiner

* Vgl. z. B. F. London in „Quantentheorie und Chemie", Leipziger Vorträge 1928, S. 81.

** J. Franck und H. Kuhn, ZS. f. Phys. **43**, 164, 1927, und die dort angegebene Literatur.

werden, wenn die Anregung des Elektrons erfolgt, das bei der adiabatischen Auseinanderführung der Kerne beim Halogen bleibt. Im ersten Falle wäre ein Unterschied gegenüber dem Fall 2 der Atombindung durch die Extrapolation der Schwingungsquanten der Banden nicht festzustellen.

Nach einer Arbeit von Sommermeyer* liegt bei den Halogeniden der Alkalien der Fall vor, daß der tiefste Molekülzustand der Ionenbindung, vermutlich mit Dissoziation in unangeregte Ionen, und der nächste darüberliegende einer sehr schwachen Atombindung mit Dissoziation in normale Atome entspricht. Über die Abschattierung läßt sich beim Vergleich zweier verschiedener Bindungstypen allgemein wenig aussagen. In dem betrachteten Falle ist sie rot, weil die elektrostatische Anziehung der Ionen im Grundzustand außerordentlich stark, dagegen die auf Kräften der nächst höheren Größenordnung beruhende Atombindung außerordentlich schwach ist und sich deshalb der Kernabstand bei der Anregung erheblich vergrößert.

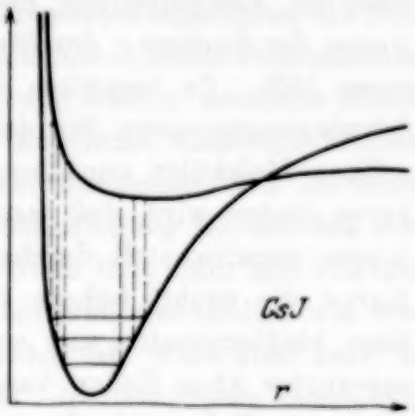


Fig. 7.

Wir möchten aber ausdrücklich darauf hinweisen, daß diese Überschneidung des Ionenpotentials und des Atompotentials etwas ganz anderes ist, als die oben unter 1b behandelte Überschneidung zweier Atompotentiale bei ungeradzahligen Atommolekülen. Z. B. liegt bei den eben erwähnten Alkalihalogeniden die Sache so, daß die tiefer liegende Atomkurve der Dissoziation in zwei normale Atome entspricht, und daß die Dissoziation in ein normales und ein angeregtes Atom nur von höher gelegenen Zuständen des Moleküls aus erfolgt. Die beiden tiefsten Atomkurven überschneiden sich also nicht; nur dadurch, daß die Kurve der Ionenbindung noch tiefer heruntergeht, kommt eine Überschneidung der Atomkuren mit ihr zustande.

Wenden wir uns nun der Nebengruppe der Alkalien (Cu, Ag, Au) zu, die sich von ihnen durch erheblich höhere Werte der Ionisierungsspannung unterscheidet, so werden wir sagen müssen, daß die Potentialkurve der Ionenbindung zwar auch hier eine Rolle spielen. aber vermutlich nicht ganz so tief heruntergehen wird wie bei den Alkalien selbst. Franck hat gezeigt, daß z. B. AgCl im Gegensatz zu NaCl im Gaszustand aus

* K. Sommermeyer, ZS. f. Phys. **56**, 548, 1929; hieraus auch Fig. 7.

Atommolekülen besteht, während es andererseits nach Biltz* als Ionenschmelzer bekannt ist. Als tiefste aller Potentialkurven werden wir daher eine Kurve für Atombindung erwarten, die wegen der Geradzahligkeit zu einer Dissoziation in normale Atome führt, als nächst höhere die Kurve der Ionenbindung, die die nächste darüberliegende Kurve der Atombindung überschneidet. Weil danach die Bindung der Atome im tiefsten Zustand auf dem Austausch, im nächst höheren in der Hauptsache auf elektrostatischer Anziehung der Ionen beruht, wird man die Abschattierung nur experimentell feststellen können, da sich wegen der Änderung des Bindungstypus nichts Theoretisches darüber aussagen läßt. Zu bemerken ist noch, daß man bei der Extrapolation der Schwingungsquanten für den tiefsten Anregungszustand bei allen derartigen Molekülen annähernd den richtigen Verlauf der Ionenbindungskurve finden wird, daß man aber bei dem Versuch, die Trennung der Atome experimentell durchzuführen, an der Stelle, wo die betrachtete Kurve die nächst höhere Kurve der Atombindung überschneidet, auf diese hinübergeraten und so eine Dissoziation in ein normales und ein angeregtes Atom finden kann. Für die durch dieses Verhalten gekennzeichneten Halogenide der ersten Nebengruppe hat Franck den Ausdruck „polare Atommoleküle" geprägt.

Daß beim Übergang vom Grundzustand des Moleküls zum ersten Anregungszustand Atombindung in Ionenbindung oder Ionenbindung in Atombindung verwandelt wird, ist vermutlich nur bei Molekülen möglich, bei denen sich die erste Anregung auf ein an der Bindung beteiligtes Elektron bezieht.

Es scheint uns richtig, an dieser Stelle auch die Verbindungen der Erdalkalien mit Sauerstoff und seinen Homologen zu besprechen. Die Grundzustände dieser Moleküle sind Singulettzustände, wie es auch nicht anders zu erwarten ist; jedenfalls haben Rosenthal und Jenkins** bei BeO als Grundzustand einen $^1\Sigma$-Term festgestellt. Nach Wigner und Witmer*** kann durch Zusammenführen eines unangeregten Be-Atoms (^1S) und eines unangeregten O-Atoms (^3P) kein $^1\Sigma$-Term, sondern nur ein angeregter Term entstehen. Die durch Zusammenführung der normalen Atome entstehende Potentialkurve muß daher von einer aus höher

---

* W. Biltz, ZS. f. anorg. Chemie **133**, 319, 1924; W. Biltz und W. Klemm, ebenda **152**, 267, 1926.

** J. E. Rosenthal und F. A. Jenkins, Phys. Rev. **33**, 163, 1929.

*** E. Wigner und E. E. Witmer, ZS. f. Phys. **51**, 859, 1928.

liegenden Atomzuständen herrührenden Potentialkurve, die dann zum Grundzustand des Moleküls führt, überschnitten werden. Dies kann entweder eine Kurve sein, die durch Zusammenführen eines angeregten und eines unangeregten Atoms entsteht und zu einem Minimum der Atombindung führt*, oder eine Potentialkurve, die bei der Zusammenführung von Ionen entsteht und im Grundzustand Ionenbindung bedeutet. Die erste Erklärung scheint uns nach dem im II. Teil dieser Arbeit Dargelegten nicht möglich zu sein. Denn nur bei ungeradzahligen Molekülen wäre verständlich, daß der durch Zusammenführen eines angeregten und eines unangeregten Atoms entstehende Molekülzustand eine größere Dissoziationsenergie besitzt als der durch Zusammenführung zweier normaler Atome entstehende, während er bei geradzahligen Molekülen stets die kleinere Dissoziationsenergie hat. Wir müssen daher annehmen, daß die überschneidende Kurve die Potentialkurve der Ionenbindung ist, und daß etwa durch Zusammenführen von einfach ionisiertem Beryllium und einfach negativ ionisiertem Sauerstoff ein Molekül entsteht, das ähnlich wie etwa AgJ durch Austauschwechselwirkung gebunden ist, wozu aber noch infolge der Überschußladung der Kerne eine elektrostatische Anziehung kommt. Es liegt hier vielleicht der Fall der sogenannten semipolaren Doppelbindung vor, die Sidgwick**, Lowry und andere für solche Moleküle angenommen haben. Durch Zusammenführung von O^- (^2P) und Be^+ (^2S) ist der $^1\Sigma$-Term ohne weiteres zu erreichen. Zu dieser Auffassung der BeO-Bindung wurden wir dadurch gebracht, daß die Ionisierungsarbeiten der ersten Elektronen der Erdalkalien sich zwischen 9,5 und 5,2 Volt bewegen. Vergleicht man damit das oben über die Halogenide der Alkalien und ihrer Nebengruppe Gesagte, und berücksichtigt man, daß die erste Elektronenaffinität des Sauerstoffs vermutlich zwischen 7,1 Volt*** und 4,4 Volt**** liegt und damit die höchste überhaupt bekannte und mehrfach größer als die der Halogene ist, so liegt diese zweite Erklärung außerordentlich nahe. Übrigens besitzt BeO im Kristall trotz des Wurtzittypus möglicherweise Ionenbindung†. Möglicherweise ist auch das Verhalten des NO, über das wir bereits oben gesprochen haben, in entsprechender Weise zu verstehen.

---

* Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. die inzwischen erschienene Arbeit von G. Herzberg, l. c. S. 620.

** Vgl. N. V. Sidgwick, The Electronic Theory of Valency, Oxford 1927.

*** H. Senftleben, ZS. f. Phys. **37**, 539, 1926.

**** Schätzung aus der Ionisierungsspannung von *F*.

† V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze Nr. 8, 1928.

IV.

Fassen wir die bisherigen Ergebnisse noch einmal unter dem Gesichtspunkt der Abschattierung zusammen, so können wir sagen, daß uns unsere Überlegungen zu folgendem Satz über die Abschattierung der tiefsten Banden geführt haben:

Atommoleküle, die auch bei der ersten Anregung Atommoleküle bleiben, zeigen violette Abschattierung des Bandensystems, das dem Übergang zwischen den beiden tiefsten Elektronentermen des Moleküls entspricht, wenn die Gesamtzahl ihrer Elektronen ungerade ist und die Bindung auf Coulombscher Wechselwirkung beruht. Dagegen haben alle Moleküle mit gerader Elektronenzahl, sowie die durch Austauschentartung gebundenen ungeradzahligen rote Abschattierung dieser Banden. Eine präzise Aussage über die Abschattierung läßt sich nicht machen, wenn von den beiden betrachteten Zuständen der eine Atombindung, der andere Ionenbindung besitzt.

Wir sehen an den Beispielen der Tabelle auf S. 216, daß dieser Satz genau mit der Erfahrung übereinstimmt; jedenfalls sind uns Abweichungen bisher nicht bekannt geworden, da sich in den zunächst scheinbar widersprechenden Fällen herausstellte, daß es sich nicht um den Vergleich der beiden tiefsten Molekülzustände handelte. Allerdings ist zu erwarten, daß sich vielleicht auch einmal ein Fall finden wird, wo das dem Übergang zwischen den beiden tiefsten Molekülzuständen entsprechende Bandensystem anders abschattiert ist, als es hiernach eigentlich sein sollte. Nachdem wir bereits oben darauf hingewiesen haben, daß bei höherer Anregung die Abschattierung dadurch wechseln kann, daß das Austauschintegral das Vorzeichen ändert, scheint es möglich zu sein, daß diese Änderung — bei kontinuierlich gedachtem Anwachsen der Anregung — gelegentlich auch einmal unterhalb der ersten Anregungsstufe liegt. Man kann überdies nicht in allen Fällen sagen, daß eine Verfestigung der Bindung unbedingt eine Verringerung des Kernabstandes zur Folge hat. Zwar wird das im allgemeinen zutreffen, und es ist uns auch bis jetzt keine Ausnahme bekannt; wenn wir jedoch die ausnahmslose Gültigkeit dieses Satzes fordern würden, würden wir unsere makroskopischen Vorstellungen, die eine Coulombsche Wechselwirkung implizieren, in unzulässiger Weise auf die Austauschwechselwirkung übertragen.

Für den Standpunkt des Chemikers ist es wichtig, die Atomkurven und die Ionenkurven getrennt zu betrachten. Es zeigt sich, daß ein stabiles Molekül dann entsteht, wenn die Vereinigung zweier Atome

oder Ionen im Grundzustand zu einer festeren Bindung führt, als die Vereinigung eines angeregten Atoms bzw. Ions mit einem unangeregten. Hierher gehören alle normalen Moleküle im Sinne der Chemie, z. B. die Atommoleküle wie H_2, CO, AgJ und die Ionenmoleküle wie BeO und NaCl. Bei allen Molekülen mit ungerader Elektronenzahl führt dagegen die Vereinigung zweier unangeregter Atome oder Ionen zu einer Bindung, die weniger fest ist als die, zu der die Vereinigung eines angeregten Atoms bzw. Ions mit einem unangeregten führt. Diese Moleküle kommen in chemisch faßbarer Form nicht vor und sind nur in verschwindender Konzentration unter anomalen Bedingungen (z. B. im Entladungsrohr) bekannt oder polymerisiert als Mehrfachmoleküle mit gerader Elektronenzahl.

Die Intensität und Polarisation der von zweiatomigen Molekülen gestreuten kohärenten und inkohärenten Strahlung.

Von **C. Manneback**, z. Zt. in Leipzig.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. März 1930.)

Nach einer Übersicht über das vorliegende experimentelle Material wird die Intensität und Polarisation der ohne Frequenzänderung (Rayleighlinien) und mit Frequenzänderung (Ramanlinien) von zweiatomigen Gasmolekülen gestreuten Strahlung erörtert. Die bekannte Kramers-Heisenbergsche Dispersionsformel muß in passender Form entwickelt werden, und alles beruht wesentlich darauf, daß die Elektroneneigenfrequenzen des Moleküls und die einstrahlende Frequenz groß sind gegenüber der Schwingungseigenfrequenz, um welche die Ramanlinien verschoben sind. Die Rotationsfeinstruktur und die Polarisationsverhältnisse sind ausführlich behandelt und der Fall der Resonanz ist diskutiert.

I. Einleitung. Seit der Entdeckung von Raman und Krishnan* ist von experimenteller Seite viel zur Kenntnis der inkohärenten gestreuten Strahlung beigetragen worden **. Die Versuche, die zur Klärung des Mechanismus des Phänomens am meisten gedient haben, sind allerdings wohl diejenigen, die an Gasen, und zwar an zweiatomigen Gasen gemacht worden sind, weil da ihre Interpretation am einfachsten ist. Eine der Hauptfragen ist nämlich der Vergleich des ultraroten Spektrums des Moleküls mit dem Spektrum der gestreuten Strahlung. Das ultrarote Absorptionsspektrum der mehratomigen Moleküle ist aber meistens nur ungenügend bekannt; von Rotationsfeinstruktur ist bisher selten die Rede gewesen, und die Bestimmung der Schwingungsgrundfrequenzen ist schwer und unsicher. Außerdem sind die Messungen im allgemeinen im flüssigen Zustand gemacht worden, was mindestens bei vielen polaren Molekülen, wie H_2O, NH_3, HCl ***, eine beträchtliche Verschiebung der Absorptionsstellen nach dem Rot gegenüber deren Lage in Gasen mit sich zieht. Die Verschiebung rührt offenbar von den molekularen Feldern in den Flüssigkeiten her.

Viel günstiger für eine theoretische Diskussion sind die zweiatomigen Gase, deren ultrarote Spektren meistens gut bekannt sind. Obwohl zuerst

---

* C. V. Raman und K. S. Krishnan, Ind. Journ. Phys. **2**, 387, 399, 1928; Nature **121**, 501, 1928.

** P. Pringsheim, Handb. d. Physik, hat eine ausgezeichnete Darstellung des Gegenstandes gegeben mit Berücksichtigung der Literatur bis Mitte 1929, worauf wir hinweisen möchten.

*** R. G. Dickinson, R. T. Dillon und F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929

von McLennan und McLeod im flüssigen Zustand beobachtet*, zeigte das gestreute Spektrum bei den Gasen H_2, N_2, O_2 nicht nur die richtigen ultraroten Absorptionsfrequenzen, sondern auch deren ersten Oberton, allerdings mit sehr schwacher Intensität. Die Existenz der Rotationsfeinstruktur in der gestreuten Strahlung von Wasserstoff wurde auch sichergestellt, was die merkwürdige Tatsache scharf gequantelter Rotationsniveaus in gewissen nicht polaren Flüssigkeiten beweist. Einer solchen vermuteten Rotationsfeinstruktur war schon von Raman und Krishnan** die Unschärfe der gestreuten Linien zugeschrieben worden. Gasförmiges HCl, von Wood*** untersucht, zeigte eine um die Frequenz der „Nullinie" des Oszillationsrotationsspektrums verschobene Linie im gestreuten Spektrum und auch eine Rotationsfeinstruktur bei der unverschobenen Linie****. Noch überzeugender sind die Resultate von Rasetti†, die das Vorhandensein der Rotationsfeinstruktur in der Streustrahlung der Gase O_2, N_2, H_2 beweisen. Im Wasserstoff erscheint sogar die Feinstruktur bei der um die Eigenschwingungsfrequenz verschobenen Linie, und nicht nur bei der unverschobenen Linie, wie es mit O_2 und N_2 der Fall ist. Die verschobene Hauptlinie entspricht, wie bei HCl, genau der „Nullinie" des ultraroten Absorptionsspektrums. Keine Obertöne konnten beobachtet werden. Die Gase CO und NO sind von Rasetti auch untersucht worden.

Für mehratomige Gase ist das experimentelle Material recht spärlich. Ramdas†† teilt Beobachtungen mit, die er an Äther und Kohlendioxyd gemacht hat. Wood††† findet eine um 3 μ verschobene Linie, die einer bekannten ultraroten Absorptionsbande von NH_3 entspricht. Dickinson, Dillon und Rasetti†††† finden Frequenzverschiebungen bei den Gasen CO_2, N_2O, NH_3, CH_4 und C_2H_4, die nur schlecht mit den bekannten Ultrarot-Absorptionsfrequenzen übereinstimmen.

Intensitätsmessungen liegen noch nicht vor. Für das Verhältnis der Intensitäten der intensivsten verschobenen Linien zu der der erregenden

---

* J. C. McLennan und J. H. McLeod, Nature **123**, 160, 1929.

** C. V. Raman und K. S. Krishnan, ebenda **122**, 278, 882, 1988; Proc. Roy. Soc. (A) **122**, 23, 1929.

*** R. W. Wood, Nature **123**, 166, 279, 1929.

**** R. W. Wood, Phil. Mag. **7**, 744, 1929; Phys. Rev. **33**, 1097, 1929.

† F. Rasetti, Nature **123**, 757; **124**, 93, 1929; Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 234, 515, 1929; Phys. Rev. **34**, 367, 1929.

†† L. A. Ramdas, Ind. Journ. Phys. **3**, 131, 1928.

††† loc. cit.

†††† R. G. Dickinson, R. T. Dillon und F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929.

Linie gibt es nur grobe Schätzungen: Wood* gibt $^1/_{500}$ und Krishnamurthy** $^1/_{50}$ in gewissen Flüssigkeiten. Qualitative Schlüsse über relative Intensitäten der Feinstrukturlinien kann man jedoch aus den schönen Aufnahmen von Rasetti gewinnen.

An Polarisationsmessungen fehlt es dagegen nicht; nur sind die Resultate theoretisch noch nicht zu interpretieren, da sie sich alle auf mehratomige Flüssigkeiten beziehen. Eine starke Abhängigkeit der Polarisation von der einfallenden ultravioletten Frequenz ist berichtet worden ***. Auch ist ein schwacher Einfluß der einfallenden Frequenz auf die Intensitäten der gestreuten Linien bemerkt worden ****.

II. Theoretische Grundlagen. Die theoretische Möglichkeit einer inkohärenten frequenzverschobenen Streustrahlung wurde zuerst von Smekal betont †. Ihre Notwendigkeit wurde schon als eine Folge des verschärften Korrespondenzprinzips von Kramers und Heisenberg bewiesen ††. Sie gaben die Formel, welche die Amplitude des im Atomsystem induzierten Streumoments als Funktion der damals explizit noch unbekannten Übergangswahrscheinlichkeiten im System darstellt. Aus dieser fundamentalen Formel, die übrigens auch in der neueren Quantenmechanik mehrfach abgeleitet wurde, müssen sich im Prinzip alle Charakteristiken (Frequenzverschiebung, Intensität, Polarisation, Kohärenz) der gestreuten Strahlung ableiten lassen †††. So wurde von verschiedener Seite †††† bemerkt, daß a priori keine unmittelbare Beziehung bestehen muß zwischen der Intensität einer ultraroten Absorptionsstelle und der entsprechenden inkohärenten Streustrahlung. Es folgt dies nämlich daraus, daß die Kramers-Heisenbergsche Formel für die Amplitude des Streumoments die Produkte von zwei Wahrscheinlichkeiten enthält, die bzw. den Übergängen vom Anfangs- und vom Endniveau nach irgendeinem dritten gemeinsamen (Niveau) entsprechen. Das Auftreten einer gestreuten

---

* l. c.

** P. Krishnamurthy, Thesis, Calcutta 1929; zitiert in einer Bibliographie über Ramaneffekt von A. S. Ganesan in Ind. Journ. Phys. **4**, 281, September 1929.

*** P. Krishnamurthy, l. c.

**** C. V. Raman und K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. (A) **122**, 23, 1929 (als l. c. bezeichnet); W. F. Meggers und R. M. Langer, Phys. Rev. **33**, 287, 1929.

† A. Smekal, Naturwissensch. **11**, 873, 1923; **16**, 612, 1928.

†† H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925.

††† M. Born, Naturwissensch. **16**, 673, 1928.

†††† R. M. Langer, Nature **123**, 345, 1929; G. H. Dieke, ebenda S. 564; F. Rasetti, ebenda S. 757; Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 234, 515, 1929; C. Manneback, Naturwissensch. **17**, 364, 1929; P. Pringsheim, l. c.

Frequenz ist also mit der Existenz von mindestens einem dritten Zustand im System verbunden. welches mit Anfangs- und Endzustand kombiniert.

Für die „Smekal-Sprünge" der Rotationsquantenzahl j, die bei der Streustrahlung stattfinden, gilt für zweiatomige Moleküle die Selektionsregel $\Delta j = 0, \pm 2$, wie von Hill und Kemble und von Rasetti gezeigt*. Qualitative Betrachtungen über die relativen Intensitäten der Rotationslinien finden sich auch bei den ersten Autoren. Eine scharfe Selektionsregel für die Oszillationsquantenzahl gibt es nicht; nur kann, wie später ausführlich nachgerechnet wird, für zweiatomige Moleküle gezeigt werden, daß die Intensitäten der um Obertöne verschobenen Streustrahlung sehr schnell abfallen müssen**. Es ist das Ziel dieser Arbeit***, die ganze Frage der Intensitäten und Polarisationen der Streustrahlung in zweiatomigen Molekülen zu klären.

Es wird, wie üblich, angenommen, daß die Einstrahlung durch sichtbares oder violettes Licht erfolgt, dessen Frequenz also als groß gegen die Schwingungseigenfrequenz des Moleküls betrachtet werden kann. Es wird auch angenommen, daß im Anfangszustand das Molekül sich im unangeregten Elektronenzustand befindet. Dies ist für stabile zweiatomige Moleküle praktisch immer der Fall. Wir behandeln nicht die Frage der Intensitäten der „antistokesschen" Ramanlinien, die schon mehrmals behandelt wurde, insbesondere von Raman selbst**** und neuerdings noch von Placzek†.

Die Rechnungen beziehen sich immer auf ein isoliertes Molekül, was dem Falle eines verdünnten Gases entspricht, wo die gestreuten Intensitäten bekanntlich als proportional der totalen Anzahl der Moleküle angesehen werden dürfen††.

---

* E. L. Hill und E. C. Kemble, Phys. Rev. **33**, 1096, 1929; Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 387, 1929; F. Rasetti, l. c.

** C. Manneback, l. c.; J. H. van Vleck, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 754, 1929 (als l. c. bezeichnet). Bei van Vleck finden sich auch Angaben über die Gültigkeit der Selektionsregel für mehratomige Moleküle; bei Manneback wird die Größenordnung des Verhältnisses der Intensitäten der verschobenen zu der der unverschobenen Streustrahlung gegeben. In diesem Verhältnis müssen aber, wie später gezeigt wird, noch Einflüsse der Elektronenniveaus und der Rotationssprünge und eventuell noch der einfallenden Frequenz berücksichtigt werden.

*** C. Manneback, Vorläufige Notiz in Nature **125**, 88, 1929.

**** C. V. Raman, l. c.

† G. Placzek, ZS. f. Phys. **58**, 585, 1929; man vergleiche die relativen Intensitätsmessungen der stokesschen und antistokesschen Linien von L. S. Ornstein und I. Rekveld, Phys. Rev. **34**, 720, 1929.

†† Siehe z. B. M. Born und P. Jordan, Elementare Quantenmechanik, S. 278, Berlin 1930.

In der Folge wollen wir der Kürze halber die um die Grund- und Oberschwingungsfrequenzen des Moleküls verschobene Streustrahlung Ramanstrahlung- bzw. -linien nennen, womit wir auch die zugehörige Rotationsfeinstruktur als einbegriffen denken. Die unverschobene Streustrahlung samt ihrer Feinstruktur wollen wir Rayleighstrahlung bzw. -linien nennen. Es könnte noch Streustrahlung betrachtet werden, die Molekülsprüngen vom Grundzustand in einen elektronenangeregten Zustand entspräche. Jedoch wurde eine solche Streustrahlung bis jetzt nur selten beobachtet †; deswegen wollen wir sie außer Betracht lassen, obwohl ihre Berücksichtigung kaum eine Modifikation der Rechnung mit sich ziehen würde.

Wir wollen auch die Multiplizität der Molekülterme vernachlässigen, womit implizite angenommen wird, dass die Multiplettaufspaltungen der Terme gegen den Abstand der Rotationsterme vernachlässigbar sind. Dies trifft zu im Falle der bis jetzt beobachteten Moleküle, wie z. B. O_2, mit der Ausnahme von NO, wo die Dublettaufspaltung bedeutend groß wird und in der Streustrahlung auftritt †. Stickstoffmonoxyd ist aber auch das einzige untersuchte zweiatomige Molekül, das im unangeregten Zustand sich nicht in einem Σ-Zustand befindet. Der Grundzustand von NO ist nämlich $^2\Pi$. Da kein bekanntes Molekül einen Singulett-Π-Grundzustand besitzt, wollen wir also die folgenden Rechnungen auf den Fall der Singulett-Σ-Moleküle beschränken.

III. Theorie der Streustrahlung. Wirkt eine monochromatische polarisierte ebene Welle von der (wesentlich positiven) Frequenz ν auf Moleküle, die sich in einem bestimmten Quantenzustand befinden, so wird †† eine komplexe Streustrahlung reemittiert, deren Beschaffenheit durch induzierte, harmonisch strahlende, nach folgendem Ansatz definierte Dipolmomente beschrieben werden kann (t bedeutet die Zeit):

$$\mathfrak{D}(p;t) = \sum_{q}^{W_q < W_p + h\nu} \mathfrak{D}_+(pq;t) + \sum_{q}^{W_q < W_p - h\nu} \mathfrak{D}_-(pq;t), \tag{1}$$

wobei

$$\mathfrak{D}_\pm(pq;t) = \mathfrak{M}_\pm(pq)e^{i2\pi(\nu_0(pq)\pm\nu)t} + \mathfrak{M}^*_\pm,(pq)e^{-i2\pi(\nu_0(pq)\pm\nu)t}. \tag{2}$$

Auf den Ausdruck der komplexen Matrixamplituden $\mathfrak{M}_+$ bzw. $\mathfrak{M}_-$ der induzierten Dipolmomente $\mathfrak{D}_+$ bzw. $\mathfrak{D}_-$ gehen wir erst später ein. Jedes Dipolmoment strahlt klassisch eine Kugelwelle von der Frequenz

$$\nu_\pm = \nu_0(pq) \pm \nu. \tag{3}$$

† A. Langseth, Nature **124**, 92, 1929, hat einen Elektronensprung im Chlorbenzoldampf, und F. Rasetti, ebenda S. 93, hat einen solchen im NO gefunden.

†† H. A. Kramers und W. Heisenberg, l. c.; O. Klein, ZS. f. Phys. **41**, 407, 1927; W. Pauli, Handbuch der Physik, Bd. XXIII (Springer).

Dieser zunächst korrespondenzmäßige Ansatz für die ausgesandte Strahlung entspricht auch der statistischen Interpretation der neuen Quantentheorie, wie von Dirac gezeigt. $\nu_0(pq)$ bedeutet die charakteristische Molekülfrequenz (hier und in der Folge bezeichnet der Index Null immer eine ungestörte Größe im Molekül):

$$\nu_0(pq) = (W_p - W_q)/h \tag{4}$$

mit $\nu_0(qp) = -\nu_0(pq)$, wo W_p und W_q die Energien der stationären Niveaus p und q sind. Jeder gestreuten Strahlung kommt noch eine unbestimmte Phase der Form

$$\delta_p - \delta_q \tag{5}$$

zu, wobei δ_p eine unbestimmte Konstante des Zustandes p bedeutet. Die Phasen drücken die Inkohärenz bzw. die Kohärenz der frequenzverschobenen bzw. -unverschobenen Streustrahlung aus. Liegt Entartung vor, so sind die Niveaus gleicher Energie als verschieden zu betrachten. In diesem Falle kann also auch inkohärentes Licht mit einer Frequenz gleich der einfallenden gestreut werden (Depolarisation). Die Summe in (1) erstreckt sich über alle Niveaus q, die der Beziehung

$$W_q < W_p \pm h\nu \quad (\nu > 0) \tag{6}$$

genügen, d. h. nach (3) und (4) $\nu_\pm > 0$. Hieraus und aus der Beziehung (3), in energetischer Form geschrieben:

$$h\nu_\pm = h\nu_0(pq) \pm h\nu$$

(nur ν_0 darf negativ sein), kann man die bekannten Bedingungen für das Auftreten der Streustrahlung herleiten. Dem Pluszeichen, also der ersten Summe (1), entsprechen die „Smekalschen Sprünge“; die Streustrahlung wird normal oder antistokessche genannt, je nachdem das Anfangsniveau p tiefer oder höher liegt als das Endniveau q. Dem Minuszeichen, d. h. der zweiten Summe in (1), entsprechen „Sprünge zweiter Art“, die von Kramers und Heisenberg, um dem Korrespondenzprinzip Genüge zu leisten, eingeführt worden sind und genau den bekannten negativen Dispersionstermen entsprechen. Die Streustrahlung zweiter Art kann nur existieren, wenn $\nu_0(pq) > \nu$ ist; also bei sichtbarer Einstrahlung ν müßte sich das Molekül in einem elektronenangeregten Zustand befinden. Dies würde etwa den Versuchen von Ladenburg und seinen Mitarbeitern entsprechen*; bei gewöhnlicher Temperaturanregung sind Sprünge zweiter Art nur mit infraroter Einstrahlung möglich. Wir

* R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 15, 1928.

schließen diese Fälle aus; in der Folge fällt also die zweite Summe (1) immer weg *.

Kennt man die Amplituden der Streumomente $\mathfrak{D}$, so gewinnt man (wegen der Inkohärenz) die gestreute Energie pro Zeiteinheit als Summe der Energien $E(pq)$ der Einzelstrahlungen (c = Lichtgeschwindigkeit):

$$E_{\pm}(pq) = \frac{64\pi^4}{3c^3} |\mathfrak{M}_{\pm}(pq)|^2 [\nu_0(pq) \pm \nu]^4. \tag{7}$$

Hieraus ergibt sich sofort für irgendeine Richtung im Raume das experimentell beobachtbare Verhältnis der Intensitäten einer verschobenen zur unverschobenen Linie in der Streustrahlung, oder auch nach Summation über die Rotationsfeinstruktur, wie wir sehen werden, das Verhältnis der Intensitäten einer Raman- zur entsprechenden Rayleighlinie **. Alles kommt also an auf die Ermittlung des Streumoments $\mathfrak{M}_{\pm}(pq)$.

IV. Übersicht der Bezeichnungen.

ξ, η, ζ	raumfeste rechtwinklige Koordinatenachsen;
x_l, y_l, z_l	Koordinaten des l-ten Elektrons in bezug auf ein rechtwinkliges molekülfestes System; die z-Achse ist die Molekülachse;
s	Gesamtheit der Elektronenkoordinaten;
R_1, R_2	entlang der z-Achse, vom Schwerpunkt aus gerechnete positive Werte der Kernabstände;
R	Abstand zwischen den Kernen;
R_0	Gleichgewichtsabstand der Kerne;
ϱ	$= R - R_0$;
$\vartheta\ \psi$	Eulersche Winkel der Molekülachse in bezug auf das raumfeste System;
φ	Eulerscher Winkel um die Molekülachse;
τ	Gesamtheit der Elektronen-, Kern- und Winkelkoordinaten;
n	Elektronenquantenzahl;
Λ	Impulsquantenzahl, entsprechend dem Winkel φ, spielt die Rolle einer Elektronenquantenzahl;
v	Schwingungsquantenzahl, entsprechend der Kernkoordinate R oder ϱ;

* Es ist interessant zu bemerken, daß die Streustrahlungen erster und zweiter Art, die demselben Sprung $p \rightarrow q$ entsprechen, unter sich in bestimmter Phasenbeziehung stehen. Es würden also bei genügend kleinem ν optische Schwebungen der Frequenz ν auftreten.

** Daß (7) auch für die Rayleighlinien in Gasen zutrifft, wurde von Lorentz bewiesen.

j Totalimpulsquantenzahl;
m magnetische Quantenzahl, entsprechend dem Winkel ψ;
r Gesamtheit der obigen Quantenzahlen;
$q\,(n', \Lambda' = 0, v', j', m')$ Gesamtheit der Quantenzahlen im Endzustand;
$p\,(n'' = n', \Lambda'' = 0, v'', j'', m'')$ Gesamtheit der Quantenzahlen im Anfangszustand;
$f_{n,\Lambda}(s, R)$ für s normierte Eigenfunktion des Zweizentrenproblems (feste Kerne im Abstand R);
$\omega(\varrho) = R \cdot \mathfrak{Q}(R)$ für R oder ϱ normierte Eigenfunktion des Kernschwingungsproblems;
$(1/2\pi)\, e^{i(m\psi + \Lambda\varphi)}\, \Theta(\vartheta)$ für ϑ, φ, ψ unitär normierte Eigenfunktion der Rotation;
$\mathfrak{M}(pq)$ Matrixelement des Streumoments;
$\mathfrak{M}^\xi$, $\mathfrak{M}^\eta$ $\mathfrak{M}^\zeta$ dessen Komponenten in bezug auf die raumfesten Achsen ξ, η, ζ;
$\mathfrak{M}_0(pr)$ Matrixelement des ungestörten elektrischen Dipolmoments im Molekül;
$\mathfrak{M}_0^\xi$, $\mathfrak{M}_0^\eta$, $\mathfrak{M}_0^\zeta$ dessen Komponenten in bezug auf die raumfesten Achsen ξ, η, ζ;
$\mathfrak{m}_z(n\Lambda, n'0; R)$ und $\mathfrak{m}_{xy}(n\Lambda, n'0; R)$ Komponenten parallel und senkrecht zur z-Molekülachse des elektrischen Dipols im starren, festen Molekül (Kerne festgehalten im Abstand R);
$\alpha(R, \nu)$, $\beta(R, \nu)$ Polarisierbarkeiten des Moleküls, mit festen Kernen im Abstand R; ν einfallende Frequenz;
$\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ siehe Gleichung (28);
$\mu = (\alpha + 2\beta)/3$ mittlere optische Polarisierbarkeit;
$\gamma = \alpha - \beta$ optische Anisotropie;
μ', γ' siehe Gleichung (39), (40).

V. Diskussion der Streuungsformel. Die komplexen Matrixelemente $\mathfrak{M}_\pm(pq)$ der reellen Dipolamplitude der Streustrahlung in (2) sind durch die Kramers-Heisenbergsche Formel* gegeben:

$$\mathfrak{M}_\pm(pq) = \frac{1}{2h} \sum_r \left\{ \frac{\mathfrak{M}_0(pr)\,(\mathfrak{E}\,\mathfrak{M}_0(rq))}{\nu_0(rq) \pm \nu} - \frac{\mathfrak{M}_0(rq)\,(\mathfrak{E}\,\mathfrak{M}_0(pr))}{\nu_0(pr) \pm \nu} \right\}. \quad (8)$$

h ist die Plancksche Konstante, $\mathfrak{M}_0$ bedeutet ein hermitisches Matrixelement des Strahlungsmoments des ungestörten Moleküls (Index Null!)

* H. A. Kramers und W. Heisenberg, l. c.; M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1925; E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926. Für mehrere Elektronen und bei Röntgenfrequenzen, I. Waller, ZS. f. Phys. **51**, 213, 1928 (Formel, Fußnote S. 222), und nach der Diracschen Theorie der Strahlung, ebenda **58**, 75, 1929.

und $\mathfrak{E}$ die komplexe Amplitude des elektrischen Vektors der einfallenden polarisierten Lichtwelle, dessen rechtwinklige Komponenten lauten:

$$\tfrac{1}{2}\mathfrak{E}_\xi e^{i2\pi\nu t} + \tfrac{1}{2}\mathfrak{E}_\xi^* e^{-i2\pi\nu t} = |\mathfrak{E}_\xi|\cos(2\pi\nu t + \varphi_\xi) \text{ usw.}$$

Die drei Phasen φ_ξ, φ_η, φ_ζ bestimmen den Polarisationszustand der einfallenden Lichtwelle. Der Einfachheit halber wollen wir in der Folge nur linear polarisiertes Licht mit dem elektrischen Vektor parallel der ξ-Achse betrachten. Dann haben wir

$$\mathfrak{E}_\xi = \mathfrak{E}_\eta = 0, \quad \mathfrak{E}_\zeta = E,$$

wo E eine reelle Amplitude darstellt.

Für die Momente $\mathfrak{M}$ gilt $\mathfrak{M}_+^*(pq) = \mathfrak{M}_-(qp)$. Dieses Verhalten entspricht dem Verhalten hermitischer Matrizen, denn $\mathfrak{M}^*$ entsteht aus $\mathfrak{M}$, indem man vom Sprung $p \to q$: Emission eines Quants (+), übergeht zum inversen Sprung $q \to p$: Absorption eines Quants (—). Die Summe in (8) erstreckt sich über alle Quantenzustände r des ungestörten Moleküls, die Zustände p und q mit inbegriffen, einschließlich auch des eventuellen kontinuierlichen Spektrums. Auch über entartete Zustände muß einzeln summiert werden.

Die fundamentale Formel (8) verliert ihre Gültigkeit, falls die einfallende Frequenz ν sich einer Eigenfrequenz ν_0 des Moleküls nähert. Die physikalische Diskussion dieser Fälle, insbesondere wenn $\nu = \nu_0(rq)$, findet sich in der Arbeit von Kramers und Heisenberg. Es bleibt noch übrig, die Matrixelemente $\mathfrak{M}_0(pq)$ im Falle des ungestörten zweiatomigen Moleküls explizit aufzuschreiben. Man hat allgemein †:

$$\mathfrak{M}_0(pq) = \int U_p^* \cdot \mathfrak{P} \cdot U_q \cdot d\tau, \tag{9}$$

wo $d\tau$ das Volumelement des Koordinatenraumes bezeichnet. $\mathfrak{P}$ stellt die totale Polarisation des Moleküls dar, die von den Kernladungen e_1 und e_2 sowie von den Elektronenladungen $-e$ herrührt.

$$\mathfrak{P} = e_1\mathfrak{R}_1 + e_2\mathfrak{R}_2 - e\sum_l \mathfrak{r}_l. \tag{10}$$

$\mathfrak{R}_1$, $\mathfrak{R}_2$ und $\mathfrak{r}_l$ sind die Ortsvektoren der zwei Kerne und des l-ten Elektrons, vom Schwerpunkt des Kernsystems aus gemessen; die Summe erstreckt sich über alle Elektronen.

U_q bedeutet die Eigenfunktion des Molekülproblems im stationären Zustand q vom Zeitexponential befreit. Nach den Prinzipien der Quantentheorie muß jedem stationären Zustand q eine willkürliche Phase δ_q zu-

† M. Born u. R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, 457, 1927; R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **46**, 814, 1928; **50**, 347, 1928; J. H. van Vleck, Phys. Rev. **33**, 467, 1929. Mit l. c. bezeichnet.

geschrieben werden, die durch den komplexen Faktor $e^{-i\delta_q}$ in die Eigenfunktion U_q eingeht. Daher ist nach (9) jedes Matrixelement $\mathfrak{M}_0(pq)$ mit dem Phasenfaktor $e^{i\delta_p - i\delta_q} = e^{i\delta(pq)}$ behaftet; hieraus folgt aus (8), daß die Matrixelemente $\mathfrak{M}_+(pq)$ des Streumoments denselben Phasenfaktor in sich tragen [der Phasenfaktor δ_r fällt in (8) stets heraus], womit der Ansatz (5) gerechtfertigt ist. Von nun an wollen wir auf das explizite Aufschreiben der Phasen δ verzichten. Ebenso, da wie gesagt das Streumoment $\mathfrak{M}_-(pq)$ (also die Sprünge zweiter Art) in den weiteren Überlegungen keine Rolle mehr spielt, wollen wir immer einfach $\mathfrak{M}(pq)$ anstatt $\mathfrak{M}_+(pq)$ schreiben.

Die Eigenfunktion des zweiatomigen Moleküls läßt sich in erster Näherung in folgender bekannter Weise* aufschreiben:

$$\left.\begin{aligned} U^0_{n\Lambda v j m} &= C f_{n\Lambda}(s,R)\,\mathfrak{Q}_{n|\Lambda|vj}(R)\,\Theta_{j\Lambda m}(\vartheta)\,e^{i(\Lambda\varphi+m\psi)} \\ &\quad + (-)^{\varepsilon} C f_{n-\Lambda}(s,R)\,\mathfrak{Q}_{n|\Lambda|vj}(R)\,\Theta_{j-\Lambda m}(\vartheta)\,e^{i(-\Lambda\varphi+m\psi)}, \\ C &= \frac{1}{2\pi} \quad (\Lambda=0), \quad C = \frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\frac{1}{2\pi} \quad (\Lambda\neq 0), \quad \varepsilon = 0, 1. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Hierin vertritt s die Gesamtheit der rechtwinkligen Koordinaten x_l, y_l, z_l aller Elektronen, bezogen auf ein bewegliches Koordinatensystem x, y, z, dessen z-Achse durch die Kernverbindungslinie geht, und bei dem die x-Achse willkürlich gewählt ist, z. B. indem die xz-Ebene durch die Lage eines fest gewählten Elektrons geht. Wir führen noch ein festes Koordinatensystem ξ, η, ζ ein; der gemeinsame Ursprung beider Systeme ist in den Kernschwerpunkt und nicht in den des Molekülsystems gelegt. Die Bewegung des Kernschwerpunkts, die so vernachlässigt wird, würde in den Eigenfunktionen und den Eigenwerten kleine Korrekturen von der Größenordnung des Verhältnisses Elektron- zu Kernmasse zur Folge haben, die wir nicht berücksichtigen. Die relative Lage der beiden Koordinatensysteme wird durch die drei Eulerschen Winkel ϑ, φ, ψ bestimmt (ϑ Winkel der z- mit der ζ-Achse; φ positiver Winkel der positiven Knotenlinie zur x-Achse; ψ positiver Winkel der ξ-Achse zur Projektion der z-Achse auf die Ebene $\xi\eta$, d. h. auch positiver Winkel der η-Achse mit der positiven Knotenlinie). Endlich stellt R den Kernabstand dar.

Die Funktionen f, $\mathfrak{Q}$ und Θ, die im Ausdruck für U^0 eintreten, sind Eigenfunktionen von bestimmten Differentialgleichungen, welche sich aus der allgemeinen Gleichung für das Molekül in erster Näherung separieren

* l. c.

lassen *. Die Funktion $f(s, R)$ ist die Eigenfunktion der Elektronenbewegung bei festgehaltenem Kernabstand R. (Ihre Eigenwerte sind stetige Funktionen des Parameters R und stellen die potentielle Energie der Kernbewegung dar.) Die Funktionen $f_{n\Lambda}$ und $f_{n-\Lambda}$ sind, bei festgehaltenem Index Λ, orthogonal und für jeden Wert des Parameters R normiert. Die Gesamtheit der Quantenzahlen, welche die Elektronenbewegung kennzeichnen, ist mit n ausgedrückt; es kommt noch die Quantenzahl Λ hinzu, welche das gequantelte Impulsmoment des Elektronensystems um die Kernachse mißt und daher zur Energie der Elektronenbewegung beiträgt. Beide n und Λ werden als Elektronenquantenzahlen bezeichnet.

Die Funktionen

$$\omega_{n|\Lambda|vj}(R) = R\,\Omega_{n|\Lambda|vj}(R) \tag{11'}$$

sind bei festgehaltenen Indizes $n\,\Lambda\,j$ orthogonal und normiert. Für jedes gewählte Elektronenniveau $(n\,\Lambda)$ gibt es eine Familie von Eigenfunktionen $\omega_v(R)$. Die Abhängigkeit von der Quantenzahl j, welche den gesamten Drehimpuls des Moleküls mißt, ist gewöhnlich sehr gering, etwa in der Größenordnung der Variation des Kerngleichgewichtsabstandes mit der Rotation. Dies wollen wir vernachlässigen und den Index j bei $\omega(R)$ weiterhin fallen lassen.

$\Theta_{j\pm\Lambda m}(\vartheta)$ stellt die bekannten orthogonalen und normierten Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels dar **, wo die Quantenzahlen j und Λ schon definiert sind und die Quantenzahl m die Projektion des gesamten Impulsmoments auf die raumfeste ζ-Achse mißt. Man hat immer $|m| \leqslant j$ und $|\Lambda| \leqslant j$, und in den Singulettmolekülen kann j alle positiven ganzen Zahlenwerte annehmen, einschließlich Null. Da in der betrachteten Näherung die Energie unverändert bleibt, wenn Λ das Zeichen wechselt, so liegt für jeden Zustand, außer wenn $\Lambda = 0$, Entartung vor. Hierzu kommt noch die $(2j + 1)$-fache Raumentartung, die der Quantenzahl m entspricht. Die erste Entartung wird aufgehoben, wenn die vernachlässigten Terme in der Wellengleichung des Moleküls berücksichtigt werden, und es entstehen dann die sogenannten σ-Typ-Dubletts ***. Die richtigen Eigenfunktionen nullter Näherung ergeben sich wie in (11) mit

---

* Kronig, l. c. II, Gl. (5), (6), (7).

** H. Rademacher und F. Reiche, ZS. f. Phys. **39**, 444, 1926; R. de L. Kronig und I. I. Rabi, Nature **118**, 805, 1926; Phys. Rev. **29**, 262, 1927; P. Debye und C. Manneback, Nature **119**, 83, 1927; C. Manneback, Phys. ZS. **28**, 72, 1927.

*** l. c.

$\varepsilon = 0$ und 1, wo noch der konstante Faktor C wegen der Normierung der Eigenfunktion U^0 hinzutritt. Von jetzt an ist Λ als wesentlich positiv zu betrachten. Man beachte, daß $f_{n\Lambda}(s, R)$ und $f_{n-\Lambda}(s, R)$ im allgemeinen zwei verschiedene Funktionen sind, wenn $\Lambda \neq 0$; dagegen sind sie identisch, wenn $\Lambda = 0$.

Von der bekannten Kronigschen Einteilung der Eigenfunktionen in gerade und ungerade wird später weiter Gebrauch gemacht. Es kombinieren nur gerade mit ungeraden Termen. Bei einem Σ-Elektronenzustand ($\Lambda = 0$) sind die (einfachen) Terme für sukzessive Werte von j abwechselnd gerade und ungerade; bei Π- und anderen Zuständen sind die Terme doppelt, und der eine ist immer gerade, der andere ungerade.

Betrachtet man die geraden (oder die ungeraden) Eigenfunktionen (11), die einem bestimmten Elektronenniveau $n\Lambda$ entsprechen, so ändert sich das $\pm$-Zeichen abwechselnd für sukzessive Werte von j.

VI. Berechnung des elektrischen Dipolmoments $\mathfrak{M}_0$. Jetzt können wir uns der Berechnung der Streumomentmatrix $\mathfrak{M}(p\,q)$ zuwenden. In der Formel (8) bedeuten jetzt p, q, r bzw. die Gesamtheit der Quantenzahlen des betrachteten Anfangszustandes des Moleküls ($n''\,\Lambda''\,v''\,j''\,m''$), des Endzustandes ($n'\,\Lambda'\,v'\,j'\,m'$) und irgendeines (Summations-) Zustandes ($n\,\Lambda\,v\,j\,m$). Mit den in I getroffenen Voraussetzungen soll gelten $n'' \equiv n'$ und $\Lambda'' = \Lambda' = 0$ (Σ-Zustand); doch ist diese Vereinfachung nur aus Übersichtlichkeitsgründen gemacht.

Die Energie des ungestörten Moleküls im Quantenzustand r läßt sich bekanntlich schreiben als Summe eines Elektronenanteils, eines Vibrationsanteils und eines Rotationsanteils; hierzu kommen kleine vernachlässigbare Korrektionsterme, die aus der Kopplung der Elektronen- und Kernbewegungen herrühren.

$$W(n\,\Lambda\,v\,j\,m) = W(n\,\Lambda) + h\nu_{n\Lambda}^{\mathrm{osc}}(v + {}^1/_2)\,[1 - \chi_{n\Lambda}(v + {}^1/_2)] + 0\,[h^2/8\pi^2 I]. \quad (12)$$

Die Indizes drücken die Abhängigkeit von den Quantenzahlen aus; insbesondere ist die Oszillationsfrequenz $\nu_{n\Lambda}^{\mathrm{osc}}$ des Moleküls vom elektronenangeregten Zustand $n\Lambda$ abhängig. $\chi_{n\Lambda}$ bedeutet eine kleine Anharmonizitätskonstante und $0\,[\,]$ bedeutet eine Größe von der Größenordnung des in Klammern geschriebenen Ausdrucks, d. h. hier der Rotationsenergie (I Trägheitsmoment). Hieraus ergeben sich für die Eigenfrequenzen des Systems die Darstellungen

$$\left.\begin{aligned} \nu_0(r\,q) &= \nu_{n\Lambda} + 0\,[\nu^{\mathrm{osc}}] &&= \nu_{n\Lambda}(1 + 0\,[\chi^2]), \\ \nu_0(p\,r) &= -\nu_{n\Lambda} + 0\,[\nu^{\mathrm{osc}}] &&= -\nu_{n\Lambda}(1 + 0\,[\chi^2]) \end{aligned}\right\} \quad (12')$$

mit

$$\nu_{n\Delta} = (W_{n\Delta} - W_{n'0})/h$$

und

$$\varkappa^2 = \frac{\nu^{\mathrm{rot}}}{\nu^{\mathrm{osc}}}, \qquad \nu^{\mathrm{rot}} = h/4\pi^2 I, \tag{13}$$

wo die Größen in $\varkappa$ sich alle auf den Elektronengrundzustand $n'0$ beziehen †.

Der kleine Parameter $\varkappa^2$ (etwa $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ für N_2 und $1{,}85 \cdot 10^{-3}$ für O_2 bis $28{,}5 \cdot 10^{-3}$ für H_2) †† wird später als Entwicklungsparameter im Ausdruck für die Intensitäten der Streustrahlung eintreten, und wir wollen die Rechnungen der Momentamplituden nur bis auf Größen von der Ordnung $\varkappa$ einschließlich führen. So vereinfacht sich Formel (8) bedeutend, da jetzt die Nenner nur mehr von den Quantenzahlen n, Δ abhängen:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{M}^{\zeta}(pq) &= \frac{E}{2h}\sum_r \mathfrak{M}_0^{\xi}(pr)\,\mathfrak{M}_0^{\zeta}(rq)\left(\frac{1}{\nu_{n\Delta}+\nu}+\frac{1}{\nu_{n\Delta}-\nu}\right), \\ (\mathfrak{M}^{\xi}+i\mathfrak{M}^{\eta})(pq) &= \frac{E}{2h}\sum_r\left(\frac{(\mathfrak{M}_0^{\xi}+i\mathfrak{M}_0^{\eta})(pr)\,\mathfrak{M}_0^{\zeta}(rq)}{\nu_{n\Delta}+\nu}+\frac{\mathfrak{M}_0^{\zeta}(pr)\,(\mathfrak{M}_0^{\xi}+i\mathfrak{M}_0^{\eta})(rq)}{\nu_{n\Delta}-\nu}\right) \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Hier ist, wie schon gesagt, linear polarisiertes einfallendes Licht betrachtet mit dem elektrischen Vektor E parallel der raumfesten ξ-Richtung. Die Matrixkomponenten $\mathfrak{M}^{\xi}$, $\mathfrak{M}^{\eta}$, $\mathfrak{M}^{\zeta}$ des Streumoments sowie die Matrixkomponenten $\mathfrak{M}_0^{\xi}$, $\mathfrak{M}_0^{\eta}$, $\mathfrak{M}_0^{\zeta}$ des elektrischen Dipols des Moleküls beziehen sich auf die raumfesten Achsenrichtungen ξ, η, ζ. Es sind, wie üblich, die Kombinationen $\mathfrak{M}^{\xi} \pm i\mathfrak{M}^{\eta}$ berechnet. Die Eigenfunktionen U sind in (9) einzusetzen. Indem man für U den Wert U^0 in (11) gebraucht, vernachlässigt man Größen von der Ordnung des Verhältnisses der Elektronen- zur Kernmasse, also † von der Ordnung $\varkappa^4$. Die Eigenfunktionen

---

† Es ist leicht zu sehen, daß auch das Verhältnis $\nu^{\mathrm{osc}}/\nu^{\mathrm{el}}$ von der Größenordnung $\varkappa^2$ ist, wobei ν^{el} eine Elektroneneigenfrequenz wie $\nu_{n'0}$ bedeutet. Bemerkt man, daß die gegenseitigen Abstände der Kerne und der Elektronen im Molekül von der Größenordnung des Bohrschen Wasserstoffradius $a = h^2/4\pi^2 m e^2$ sind, so bekommt man (m Elektronenmasse; M reduzierte Masse der Kerne; $\sim$ von der Größenordnung):

$$\nu^{\mathrm{rot}} \sim h/4\pi^2 M a^2, \qquad \nu^{\mathrm{osc}} \sim (e^2/4\pi^2 M a^3)^{1/2}, \qquad \nu^{\mathrm{el}} \sim e^2/ha,$$

wobei e^2/a^3 die Größenordnung der rücktreibenden Kraft pro Einheit der Kernelongation darstellt. Hieraus folgt

$$\varkappa^2 = \frac{\nu^{\mathrm{rot}}}{\nu^{\mathrm{osc}}} \sim \frac{\nu^{\mathrm{osc}}}{\nu^{\mathrm{el}}} \sim \sqrt{\frac{m}{M}}.$$

†† F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 367, 1929.

enthalten die beweglichen Koordinaten; deshalb brauchen wir noch die Komponenten von $\mathfrak{P}$ als Funktionen dieser Koordinaten. Man findet

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{P}^\zeta &= (e_1 R_1 - e_2 R_2)\cos\vartheta - \cos\vartheta \sum_l e z_l - \frac{\sin\vartheta}{2} e^{i\varphi} \sum_l e (x_l + i y_l) \\ &\quad - \frac{\sin\vartheta}{2} e^{-i\varphi} \sum_l e (x_l - i y_l), \\ \mathfrak{P}^\xi + i\mathfrak{P}^\eta &= (e_1 R_1 - e_2 R_2)\sin\vartheta\, e^{i\psi} - \sin\vartheta\, e^{i\psi} \sum_l e z_l \\ &+ \frac{1+\cos\vartheta}{2} e^{i\varphi} e^{i\psi} \sum_l e (x_l + i y_l) - \frac{1-\cos\vartheta}{2} e^{-i\varphi} e^{i\psi} \sum_l e (x_l - i y_l),\end{aligned}\right\} \quad (15)$$

wo R_1 und R_2 die Absolutwerte der Kernabstände vom Ursprung sind und die Summen wie in (10) über alle Elektronen zu nehmen sind. Den Ausdruck für $\mathfrak{P}^\xi - i\mathfrak{P}^\eta$ erhält man durch Substitution von $-i$ anstatt i. Aus (15), (11) und (9) und nach Integration über ψ ergeben sich unmittelbar die folgenden Selektionsregeln:

$$\begin{aligned}\mathfrak{M}_0^\zeta(pr) &\neq 0 \quad \text{nur für} \quad m = m'', \\ (\mathfrak{M}_0^\xi + i\,\mathfrak{M}_0^\eta)(pr) &\neq 0 \quad \text{nur für} \quad m = m'' - 1,\end{aligned}$$

und daher für das Streustrahlungsmoment oder die Smekalsprünge nach (14)

$$\begin{aligned}\mathfrak{M}^\zeta(pq) &\neq 0 \quad \text{nur für} \quad m' = m'', \\ (\mathfrak{M}^\xi + i\,\mathfrak{M}^\eta)(pq) &\neq 0 \quad \text{nur für} \quad m' = m'' - 1.\end{aligned}$$

Mit dieser Selektionsregel ist in (14) die Summe über m verschwunden. Die Regel ist nur der mathematische Ausdruck des Erhaltungsgesetzes des Drehimpulses für das System Atom und Streustrahlung. Da die Quantenzahl A im Anfangs- und Endzustand Null ist, kann sie im Zwischenzustand r nur die Werte Null oder Eins annehmen; also reduziert sich die Summe (14) über A auf zwei Terme. Dem Übergang $0 \longrightarrow 0$ für A entspricht nach (15), (9) und (11) ein Strahlungsmoment parallel der Molekülachse, dem Übergang $0 \rightleftarrows 1$ dagegen ein Moment senkrecht zu dieser Achse. Setzt man jetzt die Ausdrücke (11) für U^0 und (15) für $\mathfrak{P}$ in den Ausdruck (9) für $\mathfrak{M}_0$, so findet man nach Integration nach den Winkeln φ und ψ und mit Rücksicht auf die besprochenen Selektionsregeln zuerst für $A'' = 0 \longrightarrow A = 0 \longrightarrow A' = 0$:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{M}_0^\zeta(rq) &= A_0^{m'}(jj'')\cdot \\ (\mathfrak{M}_0^\xi + i\,\mathfrak{M}_0^\eta)(rq) &= B_0^{m'}(jj'')\cdot\end{aligned}\right\} \cdot \int_0^\infty \omega_{n0v}(R)\,\omega_{n'0v'}(R)\,[\mathfrak{m}_x(n0, n'0; R) + (e_1 R_1 - e_2 R_2)\,\delta_{nn'}]\,dR,$$

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{M}_0^\zeta(pr) &= A_0^{m''}(j''j)\cdot \\ (\mathfrak{M}_0^\xi + i\,\mathfrak{M}_0^\eta)(pr) &= C_0^{m''}(j''j)\cdot\end{aligned}\right\} \cdot \int_0^\infty \omega_{n'0v'}(R)\,\omega_{n0v}(R)\,[\mathfrak{m}_z^*(n0, n'0; R) + (e_1 R_1 - e_2 R_2)\,\delta_{nn'}]\,dR,$$

$A = 0, \quad (16)$

und noch für $A'' = 0 \rightarrow A = 1 \rightarrow A' = 0$:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{M}_0^{\zeta}(rq) &= A_1^{m'}(jj')\cdot \\ (\mathfrak{M}_0^{\xi}+i\mathfrak{M}_0^{\eta})(rq) &= B_1^{m'}(jj')\cdot \end{aligned}\right\} \int_0^{\infty} \omega_{n1v}(R)\,\omega_{n'0v'}(R)\,2\,\mathfrak{m}_{xy}(n1,n'0;R)\,dR,$$

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{M}_0^{\zeta}(pr) &= A_1^{m''}(j''j)\cdot \\ (\mathfrak{M}_0^{\xi}+i\mathfrak{M}_0^{\eta})(pr) &= C_1^{m''}(j''j)\cdot \end{aligned}\right\} \int_0^{\infty} \omega_{n'0v''}(R)\,\omega_{n1v}(R)\,2\,\mathfrak{m}^{*}_{xy}(n1,n'0;R)\,dR,$$

$A=1.$ (16')

Hierin hat $\delta_{nn'}$ seine übliche Bedeutung (Null, wenn $n \neq n'$; Eins, wenn $n = n'$). Die Größen A, B und C sind die bekannten† Matrizen des symmetrischen Kreisels, wo allerdings noch wesentlich auf die Zeichen zu achten ist:

$$\left.\begin{aligned} A_0^{m'}(jj') &= \int_0^{\pi} \Theta_{j0m'}(\vartheta)\cos\vartheta\,\Theta_{j'0m'}(\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta, \\ B_0^{m'}(jj') &= \int_0^{\pi} \Theta_{j0,m'+1}(\vartheta)\sin\vartheta\,\Theta_{j'0m'}(\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta, \\ C_0^{m''}(j''j) &= \int_0^{\pi} \Theta_{j''0m''}(\vartheta)\sin\vartheta\,\Theta_{j0,m''-1}(\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta, \end{aligned}\right\} (A=0). \quad (17)$$

$$\left.\begin{aligned} A_{\pm 1}^{m'}(jj') &= \int_0^{\pi} \Theta_{j,\pm 1,m'}(\vartheta)\,\frac{\sin\vartheta}{2}\,\Theta_{j'0m'}(\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta, \\ B_{\pm 1}^{m'}(jj') &= \int_0^{\pi} \Theta_{j,\pm 1,m'+1}(\vartheta)\left(\frac{\mp 1-\cos\vartheta}{2}\right)\Theta_{j'0m'}(\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta, \\ C_{\pm 1}^{m''}(j''j) &= \int_0^{\pi} \Theta_{j''0m''}(\vartheta)\left(\frac{\pm 1-\cos\vartheta}{2}\right)\Theta_{j,\pm 1,m''-1}(\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta, \end{aligned}\right\} (A=1). \quad (17')$$

Es gilt bekanntlich die Selektionsregel $j = j', j' \pm 1$. Für alle anderen Fälle sind die A, B und C Null, dazu ist noch $A_0^0(jj) = 0$.

In (16') ist von den folgenden Beziehungen noch Gebrauch gemacht worden:

$$\left.\begin{aligned} A_{-1}^{m'}(jj') &= (-)^{j+j'+1}A_1^{m'}(jj'), \quad \text{gilt auch für } B_{+1}^{m'}(jj'), \\ C_{-1}^{m''}(j''j) &= (-)^{j''+j+1}C_1^{m''}(j''j), \\ A_i^{m'}(j'j) &= A_i^{m'}(jj'), \quad i = 0, \pm 1. \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

† D. M. Dennison, Phys. Rev. **28**, 318, 1926, gibt die Quadrate von unseren $A's$ und $B's$. Die Größen selbst finden sich implizit in einer Arbeit von H. Rademacher und F. Reiche, ZS. f. Phys. **41**, 453, 1927. Siehe auch R. de L. Kronig und I. I. Rabi, l. c.

Die zwei ersten Beziehungen folgen aus†

$$\Theta_{j\Lambda m}(\pi-\vartheta) = (-)^{j+\Lambda+m}\Theta_{j-\Lambda m}(\vartheta). \tag{19}$$

Die Eigenfunktionen des Zweizentrenproblems (feste Kerne im Abstand R) lassen sich schreiben: 6')

$$u_{n\Lambda} = Cf_{n\Lambda}(s,R)\,e^{i\Lambda\varphi} + (-)^s Cf_{n-\Lambda}(s,R)\,e^{-i\Lambda\varphi}. \tag{20}$$

Dann ist $\mathfrak{m}_z$ einfach das Matrixelement der z-Komponente des elektrischen Moments des Moleküls mit in dieser z-Richtung festgehaltenen Kernen:

$$\mathfrak{m}_z(n\,0, n'0; R) = -e\int f^*_{n0}(s)\Big(\sum_l z_l\Big) f_{n'0}(s)\,ds \tag{21}$$

($-e$ ist die negative Ladung des Elektrons, s steht für die Koordinaten aller Elektronen). Nach der erörterten Selektionsregel entspricht einem Elektronenübergang, bei dem sich die Impulsquantenzahl nicht ändert (hier $\Lambda = 0 \to \Lambda = 0$ oder $\Sigma \to \Sigma$), eine Komponente des elektrischen Moments parallel der Impuls- oder hier der Kernachse z. Die Molekülzustände $n, 0$, die in Betracht kommen, sind nur diejenigen, für welche die Funktionen $f_{n0}(s)$ und $f_{n'0}(s)$ dieselbe Kronigsymmetrie in bezug auf eine Koordinatentransformation $x, y, z \to x, -y, z$ aufweisen; die sogenannten Σ'-Zustände, für welche dies nicht der Fall ist, können also mit dem Grundzustand $\Sigma(n,0)$ nach (19) nicht kombinieren und spielen daher hier keine Rolle††.

Dagegen entspricht einem Übergang $\Lambda = 1 \to \Lambda = 0$ oder $\Pi \to \Sigma$ eine Komponente des Moments senkrecht zur festen Kernachse. Wir erhalten so für das senkrechte elektrische Moment mit Rücksicht auf $f_{+1} = f^*_{-1}$ 7')

$$(\mathfrak{m}_x + i\mathfrak{m}_y)(n\,1, n'0; R) = -\frac{e}{\sqrt{2}}\int f^*_{n,1}(s)\,\Big[\sum_l (x_l + i y_l)\Big] f_{n'0}(s)\,ds. \tag{21'}$$

Nun ist $\mathfrak{m}_{xy}$ in (16') durch den Ausdruck gegeben:

$$\begin{aligned} 2\,\mathfrak{m}_{xy}(n\,1, n'0; R) &= (\mathfrak{m}_x + i\mathfrak{m}_y)(n\,1, n'0; R) + (-)^{s+j+j'+1}(\mathfrak{m}_x - i\mathfrak{m}_y)(n\,1, n'0; R) \\ &= 2\,\mathfrak{m}_x(\;) \quad \text{oder} \quad 2i\,\mathfrak{m}_y(\;), \end{aligned} \tag{22}$$

je nachdem $s + j + j' + 1$ geradzahlig oder ungeradzahlig ist. Die Absolutwerte der Momente $\mathfrak{m}_x(\;)$ und $\mathfrak{m}_y(\;)$ sind aber a priori gleich, aus der Axialsymmetrie des Elektronensystems; es kann nur ein Phasenunterschied zwischen den Momenten bestehen, was gerade dem Faktor i

† R. de L. Kronig, l. c. Siehe auch J. H. van Vleck, l. c.

†† E. Wigner und E. E. Witmer, ZS. f. Phys. **51**, 859 1928.

entspricht. Die physikalische Bedeutung von $\mathfrak{m}_{xy}(n\,1, n'0; R)$ ist also das zur Molekülachse senkrecht gerichtete elektrische Moment, welches in einem kernfesten Molekül einem Übergang $\Pi \longrightarrow \Sigma$ entspricht.

VII. Berechnung des Streumoments $\mathfrak{M}(pq)$. Es bleibt nur noch übrig, die gewonnenen Werte (16) und (16′) in die Ausdrücke (14) für das Streumoment zu tragen und die Summen über alle möglichen Zustände r des Moleküls, einschließlich des kontinuierlichen Spektrums, auszuführen. Wie schon bemerkt, sind die Summationen über A und m erledigt.

Die Schwierigkeit der Summation über v umgeht man durch Anwendung einer Beziehung, die in der Diracschen Transformationstheorie† der quantenmechanischen Matrizen benutzt wird. Definiert man nämlich das verallgemeinerte Matrixelement

$$f(pr) = \int U_p^{(1)*}(\tau)\, f(\tau)\, U_r^{(2)}(\tau)\, d\tau,$$
$$g(rq) = \int U_r^{(2)*}(\tau')\, g(\tau')\, U_q^{(3)}(\tau')\, d\tau',$$

wobei f und g irgendwelche Funktionen der Koordinaten τ und τ', und $U_p^{(1)}$, $U_r^{(2)}$, $U_q^{(3)}$ drei verschiedene Systeme von unitär normierten Eigenfunktionen sind, so hat man

$$\left.\begin{aligned}\sum_r f(pr)\, g(rq) &= \iint d\tau\, d\tau' \sum_r U_p^{(1)*}(\tau) f(\tau)\, U_r^{(2)}(\tau) \cdot U_r^{(2)*}(\tau') g(\tau')\, U_q^{(3)}(\tau') \\ &= \iint d\tau\, d\tau'\, U_p^{(1)*}(\tau) f(\tau)\, \delta(\tau, \tau')\, g(\tau')\, U_q^{(3)}(\tau') \\ &= \int d\tau\, U_p^{(1)*}(\tau) f(\tau)\, g(\tau)\, U_q^{(3)}(\tau) = (fg)(pq),\end{aligned}\right\} \quad (23)$$

wobei $\delta(\tau, \tau')$ die Diracsche δ-Funktion bedeutet. Ein der Formel (23) äquivalenter Satz ist auch von van Vleck (l. c.) bewiesen worden. Den Satz wenden wir zunächst auf das aus (16′) gebildete Produkt an:

$$\sum_v \mathfrak{M}_0^{\nu}(pr)\, \mathfrak{M}_0^{\nu}(rq)$$
$$= A_1^{m''}(j''j)\, A_1^{m'}(jj') \int_0^{\infty} \omega_{n'0\,v''}(R)\, 4\, |\mathfrak{m}_{xy}(n\,1, n'0; R)|^2\, \omega_{n'0\,v'}(R)\, dR. \quad (24)$$

Hiermit ist die ganze Summe über die v-Zustände, einschließlich des kontinuierlichen Gebiets, völlig verschwunden. Den Funktionssystemen von U entsprechen die Systeme $(\omega_{n'0})_{v''}$, $(\omega_{n0})_v$, $(\omega_{n'0})_{v'}$; es liegt nämlich hier der besondere Fall $U^{(3)} \equiv U^{(1)}$ vor. Dies wäre aber nicht mehr der Fall für Smekalsprünge, bei denen sich die Elektronenbahn ändert.

† P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 621, 1927.

In derselben Weise läßt sich unabhängig die Summe über j umwandeln. Wir führen die Abkürzung

$$[A_\sigma]^2 (j'' m'', j' m') = \sum_j A_\sigma^{m''} (j'' j) A_\sigma^{m'} (j j'), \quad (\sigma = 0, 1) \tag{25}$$

ein und kommen später auf die explizite Berechnung zurück. Setzen wir jetzt den Ausdruck (24) und den entsprechenden für den Fall $A = 0$ aus (16) genommenen Ausdruck in (14) ein, so erhalten wir eine Beziehung für das gesuchte Matrixelement $\mathfrak{M}^\zeta(pq)$, welche nur mehr zwei Summen über n enthält. Diese lauten:

$$\alpha(R, \nu) = \frac{2}{h} \sum_n |\mathfrak{m}_z(n0, n'0; R)|^2 \left(\frac{1}{\nu_{n0} + \nu} + \frac{1}{\nu_{n0} - \nu} \right), \tag{26}$$

$$\beta(R, \nu) = \frac{2}{h} \sum_n |\mathfrak{m}_{xy}(n1, n'0; R)|^2 \left(\frac{1}{\nu_{n1} + \nu} + \frac{1}{\nu_{n1} - \nu} \right) \tag{26'}$$

und sind, bis auf den Faktor E, nur besondere Fälle der allgemeinen Formel (8), wenn in einem Molekül mit festen Kernen Anfangs- und Endzustand mit dem Grundzustand identisch sind, d. h. gewöhnliche Dispersion in einem starren Molekül. Physikalisch bedeuten also $\alpha(R)$ bzw. $\beta(R)$ die Polarisierbarkeit in der Richtung parallel oder in irgendeiner Richtung senkrecht zur festgehaltenen Molekülachse, d. h. das elektrische Moment, welches in der betrachteten Richtung von einem elektrischen Felde Eins und der Frequenz ν induziert wird. α und β sind nur Funktionen des Kernabstandes R und der einfallenden Frequenz ν; zur Polarisierbarkeit α parallel zur Achse tragen nur die $\Sigma \longrightarrow \Sigma$-Übergänge bei, und bei β sind nur Übergänge $\Sigma \longrightarrow \Pi$ wirksam.

Hiermit läßt sich der Wert von $\mathfrak{M}^\zeta(pq)$ aufschreiben:

$$\begin{aligned} \mathfrak{M}^\zeta(pq) = {} & E [A_0]^2 (j'' j') \int_0^\infty \omega_{n'0v''}(R)\, \omega_{n'0v'}(R)\, \alpha(R)\, dR \\ & + 4 E [A_1]^2 (j'' j') \int_0^\infty \omega_{n'0v''}(R)\, \omega_{n'0v'}(R)\, \beta(R)\, dR. \end{aligned} \tag{27}$$

Im ersten Integral ist der Einfluß der Kernstrahlung, der sich in (16) durch $(e_1 R_1 - e_2 R_2)\, \delta_{nn'}$ bemerkbar machte, ganz verschwunden. Dieser Term käme nur für $n = n'$ in der n-Summe vor, aber dann gilt auch $\nu_{nA} = 0$, und die zwei Glieder in (14) heben sich weg. In der von uns betrachteten Näherung übt also die Kernbewegung keinen direkten Einfluß auf die Intensität der Streustrahlung aus. Indirekt aber wirkt die elastische Kernbindung insofern, als sie Werte von α und β und daher der Integrale in (27) beeinflußt. Entwickelt man nämlich nach Potenzen

von $\frac{(R-R_0)}{R_0}$, wo R_0 den mittleren Gleichgewichtsabstand zwischen Kernen im Grundzustand bedeutet, so bekommt man

$$\alpha(R,v) = \alpha(R_0,v) + \left(\frac{R-R_0}{R_0}\right)\alpha'(R_0,v) + \cdots \left(\frac{R-R_0}{R_0}\right)^k \alpha^{(k)}(R_0,v)\cdots \quad (28)$$

und eine ähnliche Entwicklung für β. Hier bedeutet also $\alpha(R_0,v)$ oder kurz $\alpha(v)$ die Polarisierbarkeit beim reellen in der Gleichgewichtslage ruhenden Molekül und $\alpha'(v)$ deren angenäherte lineare Zunahme pro Einheit relativer Kernabstandsvermehrung. Streng genommen ist R_0 von der Quantenzahl j, welche das totale Impulsmoment mißt, noch abhängig. Aber wie schon bemerkt würde diese sehr schwache Wirkung Korrektionen in den Intensitäten hervorrufen, die nur von höherer Ordnung sind.

Da in einem stabilen Molekül die Kerne nur in der Umgebung ihrer Gleichgewichtslage schwingen können, so heißt das, daß die Eigenfunktionen $\mathfrak{Q}$ und daher auch nach (11') $\omega = R\mathfrak{Q}$ in (27) merkliche Werte nur in diesem Gebiet annehmen. Also für nicht zu hohe Werte der Schwingungsquantenzahl v'' und v' sind die $\mathfrak{Q}$ die Eigenfunktionen des anharmonischen Oszillators, wie sich auch aus der Differentialgleichung herausstellt*, d. h. man hat (wir lassen jetzt die Indizes $n'0$ fallen)

$$R\,\mathfrak{Q}_v(\varrho) = \omega_v(\varrho) = X_v(\varrho) + \frac{\gamma}{30} X_v'(\varrho), \quad (29)$$

wobei

$$X_v(\varrho) = \varrho_0^{-1/2}(2^v v!\sqrt{\pi})^{-1/2} e^{-\frac{\varrho^2}{2\varrho_0^2}} H_v(\varrho/\varrho_0), \quad (29')$$

$$\varrho = R - R_0, \quad (30)$$

$$\varrho_0 = (h/4\pi^2 \nu^{osc} M)^{1/2} = \varkappa R_0 \quad (M^{-1} = M_1^{-1} + M_2^{-1}), \quad (31)$$

$$\varkappa = (\nu^{rot}/\nu^{osc})^{1/2}, \quad (13)$$

wo $\varkappa$ der in (13) schon definierte kleine Parameter ist.

$X_v^{(\varrho)}$ ist bis auf die Konstante $\varrho_0^{-1/2}$ identisch mit der bekannten Eigenfunktion** des harmonischen Oszillators, wo $H_v(\varrho/\varrho_0)$ das in üblicher Weise*** definierte hermitische Polynom vom Grade v bezeichnet. Die $X_v(\varrho)$ sind in bezug auf die Integrationsvariable ϱ im Bereiche $-\infty$ bis $+\infty$ normiert, obwohl nach (30) $\varrho \geqq -R_0$ ist. Daß dies in der hier erstrebten Näherung erlaubt ist, ist von Schrödinger** nachgewiesen worden.

---

* R. de L. Kronig, l. c., Gleichung (6).

** E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 489, 1926.

*** Courant-Hillert, Meth. d. math. Phys., S. 76.

Die Konstante χ ist die in (12) definierte kleine Anharmonizitätskonstante, welche einem Ansatz $ap^3 + bp^4$ in der potentiellen Energie entspricht*. $X'_v(\varrho)$ steht für eine lineare Entwicklung, welche in erster Ordnung die vier Eigenfunktionen X_σ ($\sigma = v-3,\ v-1,\ v+1,\ v+3$), multipliziert mit Faktoren von der Größenordnung $v^{3/2}$, enthält.

Führen wir die Definitionen (30) und (31) in die Entwicklung (28) ein, so verwandelt sich diese in

$$\alpha(R, v) = \alpha(v) + \varkappa(\varrho/\varrho_0)\alpha'(v) + \cdots \varkappa^k(\varrho/\varrho_0)^k \alpha^{(k)}(v) \cdots \quad (28')$$

und ähnliches für $\beta(R, v)$.

Durch Eintragen in (27) mit Berücksichtigung der bekannten Beziehung

$$\xi X_v(\xi) = \sqrt{(v+1)/2}\, X_{v+1}(\xi) + \sqrt{v/2}\, X_{v-1}(\xi), \quad \xi = \varrho/\varrho_0$$

reduziert sich die Amplitude des Streumoments zu

$$\mathfrak{M}^\xi(p\,q) = E[A_0]^2(j''j')[\alpha] + 4E[A_1]^2(j''j')[\beta] \quad (32)$$

$$[\alpha] = \alpha(v)\delta_{v''v'} + \varkappa\alpha'(v)\left(\sqrt{v''/2}\,\delta_{v''-1,\,v'} + \sqrt{(v''+1)/2}\,\delta_{v''+1,\,v'}\right) \quad (32')$$

(hierin hat das Symbol δ seine übliche Bedeutung) und analog für $[\beta]$

Die Terme von der Größenordnung $\varkappa^2$ sind vernachlässigt, sowie diejenigen, die die Anharmonizitätskonstante χ enthalten. Diese ist gewöhnlich viel kleiner als $\varkappa$, etwa wie $\varkappa^2$. Man muß hier nicht vergessen, daß schon früher in der Entwicklung der Nenner der Formel (8) Größen von der Ordnung $\varkappa^2$ vernachlässigt wurden.

Genau dieselbe Formel wie (32) läßt sich für $(\mathfrak{M}^\xi + i\mathfrak{M}^\eta)(p\,q)$ ermitteln, nur sind die Faktoren A durch andere, entsprechend (25) definierte zu ersetzen

$$\left.\begin{aligned}[A_\sigma B_\sigma](j''m'', j'm') &= \sum_j A_\sigma^{m''}(j''j)\,B_\sigma^{m'}(jj'),\\ [C_\sigma A_\sigma](j''m'', j'm') &= \sum_j C_\sigma^{m''}(j''j)\,A_\sigma^{m'}(jj'),\end{aligned}\right\} (\sigma = 0, 1). \quad (25')$$

auf deren explizite Werte wir sofort eingehen. Es muß

$$[A_\sigma B_\sigma](j''m'', j'm') = [C_\sigma A_\sigma](j''m'', j'm')$$

bestehen, da diese Relation der Eigenschaft der Kommutativität der Koordinatenmatrizen entspricht:

$$\sum_{jm}(\mathfrak{M}_0^\xi + i\mathfrak{M}_0^\eta)(pr)\,\mathfrak{M}_0^\xi(rq) = \sum_{jm}\mathfrak{M}_0^\xi(pr)\,(\mathfrak{M}_0^\xi + i\mathfrak{M}_0^\eta)(rq),$$

wobei A (im Mittelzustand r) entweder 0 oder 1 sein darf.

Aus (32) ersieht man, daß keine scharfe Selektionsregel für die Sprünge der Schwingungsquantenzahl v existiert. Nur nimmt die Amplitude des strahlenden Moments der den Sprüngen

* E. Fues, Ann. d. Phys. **80**, 367, 1926, Gleichung (70).

$|\Delta v| = 0, 1, 2 \ldots$ entsprechenden Streustrahlungen von den Frequenzen ν (Rayleighlinien) und $\nu \pm \nu^{osc}$, $\nu \pm 2\nu^{osc} \ldots$, (Ramanlinien) schnell ab, etwa wie $\varkappa^0$, $\varkappa^1$, $\varkappa^2 \ldots$ Bei der Berechnung der Intensitäten muß außerdem noch der Einfluß der Elektronenniveaus berücksichtigt werden, was bis jetzt nicht durchgeführt wurde*. Hierauf gehen wir später ein.

Bisher ist immer implizite angenommen worden, daß die Bedingungen, unter denen die fundamentale Formel (8) gilt, wirklich erfüllt sind. Es muß sich nämlich die einfallende Frequenz nicht zu sehr einer Absorptionsfrequenz $\nu_0(pr)$ des Moleküls nähern, sonst tritt optische Resonanz ein. Obwohl die Formel dann versagt, geht doch die Streustrahlung kontinuierlich in die Resonanzstrahlung über, wie Kramers und Heisenberg** bewiesen haben; nur sind die Amplituden des Streumoments sehr groß geworden. Die entsprechenden Glieder mit dem Nenner $\nu_0(pr)$ in der Formel (8) sind dann überwiegend und ergeben als intensiv gestreutes Spektrum fast das Fluoreszenzspektrum***. Die Selektionsregel für die Schwingungsquantenzahl ist dann völlig durchbrochen, wie sofort aus der bekannten Theorie von Franck und Condon**** zu sehen ist. In der Sprache des vorigen analytischen Argumentes bedeutet dies, daß in der Summe über den variablen Zustand r ein Glied die Hauptrolle spielt, und daher, daß die intensiven Sprünge $p \longrightarrow q$ oder die intensiven Ramanlinien $v'' \longrightarrow v'$ alle diejenigen sind, für welche, nach der Franck-Condonschen Regel, ein Zustand $q(n', 0, v' \ldots)$ stark mit dem resonanzangeregten Zustand r kombiniert.

VIII. Berechnung der Polarisationsfaktoren. Es bleiben endlich noch die Faktoren A, B und C, welche den Einfluß der Molekülrotation auf die Polarisation der Streustrahlung enthalten, zu berücksichtigen. Nach ihrer Definition (17) und (17′) folgt, daß die einem Übergang $j \longrightarrow j'$ entsprechende Größe $A^{m'}_{0/\pm 1}(jj')$ bzw. $B^{m'}_{0/\pm 1}(jj')$ der Selektionsregel $j' = j, j \pm 1$ [mit noch $A^0_0(jj) = 0$] gehorcht. Bei der Streustrahlung treten dagegen ganz allgemein (Formel 8) Produkte von Größen auf, die den Übergängen $p \longrightarrow r$ und $r \longrightarrow q$ entsprechen. Daher gelten für die „Smekalsprünge“ $p \longrightarrow q$, die im Molekül mit der Streuung des einfallenden Lichtes verbunden sind, andere Selektionsregeln als die

---

* C. Manneback, Naturwissensch. **17**, 364, 1929; J. H. van Vleck, l. c.

** l. c., dort wird auch bewiesen, daß $\nu_0(rp)$ keine Resonanzstelle ist, obwohl der Nenner in (8) sehr klein werden kann.

*** F. Rasetti, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 411, 1929, scheint wohl einen solchen Fall an O_2 beobachtet zu haben.

**** J. Franck, ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926; E. Condon, Phys. Rev. **28**, 1182, 1926; **32**, 858, 1928.

der einfachen „Übergänge". Hieraus folgt, daß hier die Regel $j' = j''$, $j'' \pm 2$ gelten muß, wie von Hill und Kemble und von Rasetti* schon erklärt. Der Anfangs- und Endzustand entspricht nämlich dem Σ-Grundzustand; die den sukzessiven Werten von j entsprechenden Terme sind also im Kronigschen Sinne abwechselnd gerade und ungerade. Für $j = 0$ sind Σ-Zustände gerade, dagegen Σ'-Zustände ungerade. Nimmt man Rücksicht auf die am Anfang dieses Paragraphen gegebenen Selektionsregeln und auf die Kombinationsregel (ungerade kombinieren nur mit geraden Eigenfunktionen), so sieht man, daß die Sprünge der Quantenzahl j nur nach dem folgenden Schema möglich sind (Σ kombiniert nicht mit Σ' und beim Übergang $\Sigma(j) \longrightarrow \Sigma(j)$ ist die Intensität Null); die Π-Terme sind zweifach entartet [Gleichung (11)].

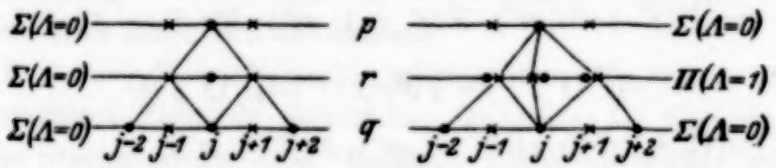


Fig. 1.

× bzw. ● bezeichnen bzw. Eigenfunktionen von verschiedener Geradzahligkeit.

Diese Schlüsse folgen auch aus der tatsächlichen Berechnung der in (25) definierten Produktgrößen $[A]$ und $[B]$, auf die wir jetzt eingehen. Wir haben unter Berücksichtigung von (25), (25'), (17), (17') und (27) des Diracschen Satzes (23), sowie der früher für die Sprünge von m besprochenen Selektionsregel [$m' = m'' - 1$ für $(\mathfrak{M}^\xi + i\,\mathfrak{M}^\eta)(p\,q)$ und $m' = m''$ für $\mathfrak{M}^\zeta(p\,q)$]:

$$\left.\begin{aligned} [A_0]^2(j''j') &= \int_0^\pi \Theta_{j''0m''}(\vartheta)\cos^2\vartheta\,\Theta_{j'0m''}(\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta, \\ [A_1]^2(j''j') &= \int_0^\pi \Theta_{j''0m''}(\vartheta)\left(\frac{\sin\vartheta}{2}\right)^2\Theta_{j'0m''}(\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta, \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

$$\left.\begin{aligned} [A_0B_0](j''j') = [C_0A_0](j''j') &= \int_0^\pi \Theta_{j''0m''}(\vartheta)\cos\vartheta\sin\vartheta\,\Theta_{j'0,m''-1}(\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta, \\ [A_1B_1](j''j') &= \int_0^\pi \Theta_{j''0m''}(\vartheta)\cdot\frac{\sin\vartheta}{2}\left(\frac{-1-\cos\vartheta}{2}\right)\Theta_{j'0,m''-1}(\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta, \\ [C_1A_1](j''j') &= \int_0^\pi \Theta_{j''0m''}(\vartheta)\left(\frac{1-\cos\vartheta}{2}\right)\frac{\sin\vartheta}{2}\,\Theta_{j'0,m''-1}(\vartheta)\sin\vartheta\,d\vartheta. \end{aligned}\right\} \quad (33')$$

* l. c.

Hier reduzieren die Θ auf die einfachen normierten adjungierten Legendreschen Polynome wegen $A = 0$. Durch Anwendung bekannter Rekursionsformeln, wo allerdings auf die Zeichen geachtet werden muß (der Index $A = 0$ wird jetzt unterdrückt):

$$\cos\vartheta \cdot \Theta_j^m = F(j+1, m)\,\Theta_{j+1}^m + F(j, m)\,\Theta_{j-1}^m, \tag{34}$$

$$\sin\vartheta\,\Theta_j^m = G(j+1, m+1)\,\Theta_{j+1}^{m+1} - G(j, -m)\,\Theta_{j-1}^{m+1}, \tag{34'}$$

$$F(j, m) = \sqrt{\frac{j^2 - m^2}{(2j+1)(2j-1)}},\quad G(j, -m) = \sqrt{\frac{(j-m-1)(j-m)}{(2j+1)(2j-1)}} \tag{35}$$

erhält man

$$\left.\begin{aligned}[A_0]^2(j''j') &= F^2(j''+1, m'') + F^2(j'', m'') && \text{für } j' = j'',\\ &= F(j'', m'')\cdot F(j''-1, m'') && \text{für } j' = j''-2,\\ &= F(j''+2, m'')\cdot F(j''+1, m'') && \text{für } j' = j''+2,\end{aligned}\right\} \tag{36}$$

$$[A_1]^2(j''j') = \tfrac{1}{4}\left(\delta_{j''j'} - [A_0]^2(j''j')\right), \tag{36'}$$

$$\left.\begin{aligned}[A_0B_0](j''j') = [C_0A_0](j''j') &= G(j''+1, m'')\cdot F(j''+1, m'')\\ &\quad - G(j'', -m''+1)\cdot F(j'', m'') && \text{für } j' = j'',\\ &= -G(j''+2, -m''+1)\cdot F(j''+1, m'') && \text{für } j' = j''+2,\\ &= G(j''-1, m'')\cdot F(j'', m'') && \text{für } j' = j''-2,\end{aligned}\right\} \tag{37}$$

$$[A_1B_1](j''j') = [C_1A_1](j''j') = -\tfrac{1}{4}[A_0B_0](j''j'). \tag{37'}$$

Hiermit verwandelt sich (32) in

$$\mathfrak{M}^\xi(pq) = E\left([\mu] - \frac{[\gamma]}{3}\right) + E[\gamma]\cdot[A_0]^2(j''m'', j'm') \quad \text{für } j' = j'',\ m' = m'', \tag{38}$$

$$= E[\gamma]\cdot[A_0]^2(j''m'', j'm') \qquad \text{für } j' = j''-2,\ m' = m'', \tag{38'}$$

und entsprechendes für $j' = j''+2$, wobei

$$\left.\begin{aligned}[\mu] &= \tfrac{1}{3}(\alpha(v) + 2\beta(v)) = \mu && \text{für } v \longrightarrow v,\\ &= \varkappa\sqrt{\frac{v}{2}}\cdot\frac{1}{3}(\alpha'(v) + 2\beta'(v)) = \mu'\varkappa\sqrt{\frac{v}{2}} && \text{für } v \rightleftarrows v-1,\end{aligned}\right\} \tag{39}$$

$$\left.\begin{aligned}[\gamma] &= \alpha(v) - \beta(v) = \gamma && \text{für } v \longrightarrow v,\\ &= \varkappa\sqrt{\frac{v}{2}}\cdot(\alpha'(v) - \beta'(v)) = \gamma'\varkappa\sqrt{\frac{v}{2}} && \text{für } v \rightleftarrows v-1.\end{aligned}\right\} \tag{40}$$

Im Falle $v \longrightarrow v$, d. h. einer „Rayleighlinie", reduziert sich also $[\mu]$ auf die mittlere optische Polarisierbarkeit μ des Moleküls, und $[\gamma]$ auf die optische Anisotropie γ. Die Resultate für den Fall $v \rightleftarrows v-1$, also einer „Ramanlinie", erhält man aus den vorherigen durch bloße Ersetzung von μ und γ durch $\varkappa\mu'\sqrt{v/2}$ und $\varkappa\gamma'\sqrt{v/2}$. Die Intensität der Ramanlinien wird daher von den Veränderungen der mittleren optischen

Polarisierbarkeit und Anisotropie mit dem Kernabstand in der Umgebung des Gleichgewichts abhängen und nicht von den Werten dieser Größen selbst.

Ebenso bekommt man noch

$$(\mathfrak{M}^\xi + i\mathfrak{M}^\eta)(p\,q) = E[\gamma]\cdot[A_0 B_0](j''j') \quad \text{für } j' = j'', j''\pm 2, m' = m''-1, \tag{41}$$

wobei der Wert des letzten Faktors durch (37) gegeben ist.

IX. Berechnung der Intensitäten der Streustrahlung. Um zu den Intensitäten der Streustrahlung zu gelangen, braucht man noch die gewonnenen Amplituden (38) und (41) des Streumoments zu quadrieren und für $-j'' \leqq m'' \leqq j''$ zu summieren. Es besteht nämlich Richtungsentartung im Raume, und die Streustrahlungen, die den verschiedenen entarteten Anfangsniveaus m'' bei den verschiedenen Molekülen eines Gases entsprechen, sind unter sich inkohärent.

Die Rechnung bietet keine Schwierigkeiten: Es ergibt sich für die auf die entarteten Zustände gemittelten Quadrate der Komponenten der Matrix des Streumoments eines Moleküls zuerst im Falle, wo sich die Schwingungsquantenzahl v nicht ändert, also Rayleighlinie ($v \to v$):

$$\left.\begin{aligned}
\overline{|\mathfrak{M}^\xi|^2}(j \to j+2) &= E^2\gamma^2\tfrac{3}{15}F(j+1), && RR\text{-Zweig},\\
\overline{|\mathfrak{M}^\xi|^2}(j \to j) &= E^2\mu^2 + E^2\gamma^2 G(j), && QQ\text{-Zweig},\\
& && \text{nicht für } v \to v,\\
\overline{|\mathfrak{M}^\xi|^2}(j \to j-2) &= E^2\gamma^2\tfrac{3}{15}F(j-1), && PP\text{-Zweig},
\end{aligned}\right\} \tag{42}$$

$$\left.\begin{aligned}
\overline{|\mathfrak{M}^\xi|^2}(j \to j+2) &= \overline{|\mathfrak{M}^\eta|^2}(j \to j+2) = E^2\gamma^2\tfrac{1}{10}F(j+1), && RR\text{-Zweig},\\
\overline{|\mathfrak{M}^\xi|^2}(j \to j) &= \overline{|\mathfrak{M}^\eta|^2}(j \to j) = E^2\gamma^2\tfrac{1}{15}F(j), && QQ\text{-Zweig},\\
& && \text{nicht für } v \to v,\\
\overline{|\mathfrak{M}^\xi|^2}(j \to j-2) &= \overline{|\mathfrak{M}^\eta|^2}(j \to j-2) = E^2\gamma^2\tfrac{1}{10}F(j-1), && PP\text{-Zweig}.
\end{aligned}\right\} \tag{42'}$$

Im Falle, wo sich die Schwingungsquantenzahl um eine Einheit ändert, $v \rightleftarrows v-1$, also für Ramanlinien, hat man nur die mittlere optische Polarisierbarkeit μ und die optische Anisotropie γ bzw. durch $\varkappa\mu'\sqrt{v/2}$ und $\varkappa\gamma'\sqrt{v/2}$, wo $\varkappa$ die kleine in (13) definierte Konstante ist und μ' und γ' die nach Gleichung (39) und (40) erläuterte Bedeutung zukommt.

Weiter ist gesetzt worden:

$$\left.\begin{aligned}
F(j) &= \frac{j(j+1)}{(2j+1)^3},\\
G(j) &= \frac{4}{15}F(j) + \frac{1}{15}\frac{H(j)+H(j+1)}{2j+1} - \frac{1}{9},\\
H(j) &= \frac{j(4j^2+1)}{(2j+1)(2j-1)}.
\end{aligned}\right\} \tag{43}$$

Im Grenzfall $j \to \infty$ reduziert $G(j)$ zu $\frac{1}{45}$; so bekommt man volle Übereinstimmung mit den Resultaten von Cabannes*, welcher vom Boden der klassischen Maxwellschen Theorie dasselbe Problem wie wir behandelt hat. Die Formeln (42) und (42') geben die quantenmechanische Theorie der Intensitäten und Polarisationen der Rotationsfeinstruktur der Rayleigh- und Ramanlinien. Die Komponente ξ des Streumoments schwingt parallel dem elektrischen Vektor des einfallenden Lichtes und erzeugt „parallel" polarisiertes Licht. Die Komponente ξ oder η erzeugt „senkrecht" polarisiertes Licht. Nur $\mathfrak{M}^{\zeta}(vj \to vj)$ ist mit dem einfallenden Lichte kohärent; obwohl die Streufrequenz von $\mathfrak{M}^{\xi}(vj \to vj)$ genau gleich der einfallenden Frequenz ist, ist es doch inkohärent, weil es den (entarteten) Sprüngen $m \to m - 1$ entspricht; dagegen für $\mathfrak{M}^{\zeta}(vj \to vj)$ ist immer $m \to m$. Auf die Frequenzverschiebungen, welche den verschiedenen Sprüngen entsprechen, brauchen wir wohl hier nicht mehr einzugehen**. Einen doppelten QQ-Zweig gibt es selbstverständlich nur bei Ramanlinien. Die Depolarisation der Komponenten der Feinstruktur der Rayleigh- und Ramanlinien ergibt sich leicht aus den Formeln. Ist die Streustrahlung in der Ebene senkrecht zu ζ beobachtet, dann ist die Depolarisation für irgendeine Linie der Doppel-P- oder Doppel-R-Zweige gegeben durch $\frac{\overline{|\mathfrak{M}^{\xi}|^2}(j \to j \pm 2)}{\overline{|\mathfrak{M}^{\zeta}|^2}(j \to j \pm 2)} = \frac{3}{4}$. Also müssen diese Linien fast immer total depolarisiert sein, unabhängig von der einfallenden Frequenz ν und der Temperatur.

Bei den homöopolaren Molekülen ist noch folgender Umstand zu beachten: Die Eigenfunktion des Moleküls ist dort symmetrisch oder antisymmetrisch in den Kernkoordinaten, was zu zwei verschiedenen nicht kombinierenden Termsystemen Anlaß gibt. Dem ersten entsprechen die Rotationsterme mit ungeradem und dem zweiten diejenigen mit geradem j. Die relativen Gewichte der beiden Systeme, welche die Intensitäten auch beeinflussen, hängen bekanntlich von den Kernspins ab.

Eigentliche Messungen der Intensitäten und Polarisationen der Rotationskomponente liegen noch nicht vor. (Den Polarisationsgrad in Gasen zu messen, dürfte wohl schwierig sein.) Aus den Aufnahmen von Rasetti*** für Wasserstoff kann man jedoch qualitative Schlüsse über die relativen Intensitäten in den PP- und RR-Zweigen der Rayleigh-

* J. Cabannes und Y. Rocard, Journ. de phys. **10**, 52, 1929.
** F. Rasetti, l. c.
*** F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 367, 1929.

und Ramanlinie ziehen. Man braucht nur noch mit dem Boltzmannschen Gewichtsfaktor zu multiplizieren und auf die verschiedenen a priori-Wahrscheinlichkeiten (im Verhältnis 1 : 3) der Zustände mit geradem und ungeradem j bei Wasserstoff zu achten. Die Rechnung ist für eine Temperatur von 14° C gemacht worden und ergibt mit einer willkürlichen Einheit der Intensität:

PP-Zweig ($j \to j-2$)		*RR*-Zweig ($j \to j+2$)	
$2 \to 0$	0,091	$0 \to 2$	0,666
$3 \to 1$	0,070	$1 \to 3$	1,860
$4 \to 2$	0,0017	$2 \to 4$	0,234
		$3 \to 5$	0,126
		$4 \to 6$	0,0027

Die Reihenfolge der Intensitäten scheint mit den Resultaten von Rasetti sehr gut übereinzustimmen.

Die relativen Intensitäten der nicht aufgespaltenen P-, Q- und R-Zweige kann man aus den gefundenen Resultaten leicht ableiten. Das bei Temperatur T über alle Rotationszustände gemittelte Quadrat des Streumoments $\overline{|\mathfrak{M}^\zeta|^2}(j)$ eines Moleküls, welches proportional der totalen Intensität in einem P-, Q- oder R-Zweig ist, ist gegeben durch

$$\overline{|\mathfrak{M}^\zeta|^2}(T) = \frac{\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\,e^{-\sigma j(j+1)}\,\overline{|\mathfrak{M}^\zeta|^2}(j)}{\sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)\,e^{-\sigma j(j+1)}}, \tag{44}$$

wobei $\sigma^2 = h^2/8\pi^2 IKT = \Theta/T$ ist (I Trägheitsmoment, K Boltzmannsche Konstante, Θ charakteristische Temperatur der Rotation). Hierin ist die thermische Anregung von Schwingungsniveaus vernachlässigt, und falls das Molekül homöopolar ist, sind beide Termsysteme mit demselben Gewicht gezählt. Als Resultat ergibt sich für Temperaturen, die hoch genug sind, um σ^2 gegen σ vernachlässigen zu dürfen (Rayleighlinien):

$$\left.\begin{aligned} \overline{|\mathfrak{M}^\zeta|^2} &= E^2\gamma^2\tfrac{1}{30}(1 \pm \sqrt{\pi\sigma}) && PP\text{-}(-)\text{- und } RR\text{-}(+)\text{-Zweig} \\ &= E^2(\mu^2 + \tfrac{1}{45}\gamma^2) && QQ\text{-Zweig, Einzellinie, wenn } v \to v, \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

$$\left.\begin{aligned} \overline{|\mathfrak{M}^\xi|^2} = \overline{|\mathfrak{M}^\eta|^2} &= E^2\gamma^2\tfrac{1}{40}(1 \pm \sqrt{\pi\sigma}) && PP\text{-}(-)\text{- und } RR\text{-}(+)\text{-Zweig} \\ &= E^2\gamma^2\tfrac{1}{60} && QQ\text{-Zweig, Einzellinie, wenn } v \to v. \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

Denkt man sich die Rayleighlinie nur in drei Anteile aufgespalten — einen zusammengeschmolzenen PP-Zweig, einen in diesem Falle auf eine scharfe Linie reduzierten QQ-Zweig und einen zusammengeschmolzenen RR-Zweig —, so sind die Intensitäten der drei parallel bzw. senkrecht polarisierten Komponenten den obigen Werten proportional.

Ganz ähnlich wie früher erhält man auch die entsprechenden Resultate für die Ramanlinie, indem man nur γ und μ jetzt durch $\varkappa\gamma'\sqrt{1/_2}$ und $\varkappa\mu'\sqrt{1/_2}$ ersetzt ($v'' = 0 \to v' = 1$).

Es ergibt sich hier eine Vergrößerung der Intensität der RR- oder langwelligen Komponente der Rayleigh- sowie der Ramanlinie gegenüber der kurzwelligen Komponente PP.

Ist die Aufspaltung so gering, daß die drei Zweige überlagert erscheinen, dann folgt doch aus den Resultaten (45) und (46), daß der Schwerpunkt der Intensität der Rayleighlinie nicht genau mit der einstrahlenden Frequenz übereinstimmt, sondern etwas nach dem Rot verschoben ist, desto mehr, je tiefer die Temperatur. Bei Ramanlinien kann dieser Effekt durch die Abschattierung des QQ-Zweiges verdeckt sein. Diese scheinbare Rotverschiebung der Rayleighlinie könnte wohl die Erklärung der Versuche von Cabannes und Daure* liefern, welche eine Rotverschiebung von 0,01 Å für Butandampf unter normalem Druck nachgewiesen haben.

Bei geringer Aufspaltung erscheinen auch die gestreuten Linien diffus. Die Unschärfe, sofern sie von der Rotation herrührt, ist direkt proportional dem Quadrat der optischen Anisotropie. Dies scheint wohl bei mehratomigen Molekülen experimentell gefunden zu sein**.

Der experimentell schon angedeutete Einfluß der einfallenden Frequenz auf die Intensität der Streustrahlung [von der vierten Potenz der gestreuten Frequenz abgesehen, vgl. Gleichung (7)] und auch auf die Anisotropie dürfte wohl durch die gewonnenen Resultate gestützt sein, obwohl die Theorie nur für zweiatomige Moleküle behandelt wurde. Der Einfluß der einfallenden Frequenz ν kommt durch die mittlere Polarisierbarkeit μ und die Anisotropie γ für die Rayleighstrahlung (bzw. deren Änderungen μ' und γ' pro Einheit der Änderung des Kernabstandes für die Ramanstrahlung) herein, und es ist klar, daß diese vier Größen nicht genau nach demselben Gesetz von ν variieren, obwohl sie doch alle dieselben Resonanzstellen besitzen.

---

* J. Cabannes und P. Daure, C. R. **186**, 1533, 1928. J. Cabannes, Trans. Faraday Soc. **25**, 800, 1929.

** C. V. Raman und K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 23, 1928.

Von dem erwähnten Fall der Resonanz abgesehen, ist es gleichgültig für unsere Betrachtungen, wie schnell die Entwicklung (28) für $\alpha(R)$ und $\beta(R)$ konvergiert. Nur muß das Molekül im Elektronengrundzustand stabil sein, um mindestens einige annähernd harmonische Schwingungszustände zu besitzen. Unsere Resultate sind nur bis in erster Ordnung $\varkappa$ für die Momentamplituden gültig. Feinere Messungen könnten wohl die Ermittlung höherer Ordnungen fordern, wie es der Fall zu sein scheint mit den von Ornstein erwähnten Messungen des Intensitätsverhältnisses der gewöhnlichen und antistokesschen Linien. Bei uns sind nämlich (vom Boltzmannschen Faktor abgesehen) die Intensitäten für $v \rightleftarrows v-1$ beide gleich; dagegen deutet Placzek (l. c.) an, daß dies nicht mehr der Fall ist in höherer Näherung.

Um höhere Näherungen zu berechnen, muß man nicht nur mehr Terme in der Entwicklung (28) berücksichtigen, sondern auch die vernachlässigten Glieder in der Entwicklung (12') der Frequenznenner in Betracht ziehen. So kommen Glieder hinein, die wesentlich denen der van Vleckschen (l. c.) Entwicklung für H_{nn} entsprechen; diese können aber in erster Näherung vernachlässigt werden, was unsere Behandlung vereinfacht.

X. Zusammenfassung. Es wird das Streumoment eines Moleküls nach der Kramers-Heisenbergschen Formel (8) berechnet; das Resultat ergibt sich durch eine Entwicklung nach den Potenzen des kleinen Parameters $\varkappa = \sqrt{\nu^{\mathrm{rot}}/\nu^{\mathrm{osc}}}$ (ν^{osc} = Schwingungsfrequenz des Moleküls im Grundzustand; $\nu^{\mathrm{rot}} = h/4\pi^2 I$). Werden die Größen von der Ordnung $\varkappa^2$ vernachlässigt, so hängen die Nenner in der Formel nur mehr von den Elektronenquantenzahlen n und A ab. Die Summationen nach diesen Quantenzahlen und nach der Schwingungsquantenzahl v führen die Elektronenpolarisierbarkeiten des kernfesten Moleküls im Grundzustand $\alpha(R)$ und $\beta(R)$ ein (bzw. parallel und senkrecht zur Kernachse) als Funktionen des Kernabstandes R. Eine Entwicklung nach Potenzen der Schwingungskoordinate $\varrho = R - R_0$ (R_0 = mittlerer Kerngleichgewichtsabstand) liefert das Streumoment der Rayleigh- bzw. Ramanstrahlung entsprechend den Frequenzverschiebungen $0, \nu^{\mathrm{osc}}, 2\nu^{\mathrm{osc}} \ldots$ Die Summation nach der Totalimpulsquantenzahl j und nach m bringt „Polarisationsfaktoren“ hinein, welche für die Intensitäten und Polarisationen der Rotationsfeinstrukturkomponenten maßgebend sind.

Durch Summieren der Quadrate des Streumoments über die entarteten Raumrichtungen erhält man die beobachtbaren Intensitäten und

durch Summieren über die Rotationszustände gewinnt man die Intensitäten der unaufgespaltenen Linien. Die Überführung des behandelten Normalfalles der Streuung in den der Fluoreszenz wird kurz diskutiert.

Herrn Prof. Dr. W. Heisenberg möchte ich hier besonders herzlich danken für dauerndes Interesse und wertvolle Ratschläge, sowie für die Aufnahme in seinem Institut.

Der „Rockefeller Foundation", Paris, und dem „Fonds National de la Recherche Scientifique", Brüssel, bin ich für meinen Aufenthalt in Leipzig Dank schuldig.

Leipzig, Institut für theoretische Physik, im Februar 1930.

Zur Theorie der Magnetisierungskurve.

(1. Mitteilung.)

Von **R. Becker** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 18. März 1930.)

Die Energie eines kubischen Gitters von unter sich parallelen Dipolen ist nur dann von der Richtung der Dipole abhängig, wenn das Gitter einer elastischen Deformation unterworfen ist. Die Diskussion der entsprechenden Formel liefert eine Erklärung für wesentliche Züge der technischen Magnetisierungskurve.

Auf Grund der Weissschen Theorie muß man annehmen, daß ein ferromagnetisches Material in genügender Entfernung vom Curiepunkt praktisch immer zur Sättigung magnetisiert ist. Wenn ein Stück Eisen nach außen hin keine magnetische Wirkung zeigt, so rührt das davon her, daß die Magnetisierungsrichtungen der einzelnen zur Sättigung magnetisierten „Bezirke" unregelmäßig gegeneinander orientiert sind und sich in ihrer Wirkung nach außen hin gerade kompensieren. Die Magnetisierung im technischen Sinn besteht lediglich darin, daß die Vektoren der einzelnen Bezirke durch die Wirkung eines äußeren Feldes nach diesem Feld ausgerichtet werden. Ein geringes Anwachsen des Betrages J der Magnetisierung dagegen wird erst bei extrem hohen Feldern (einige 1000 Gauß) nachweisbar und soll im folgenden außer Betracht bleiben. Der Betrag J der Magnetisierung, welchen wir also fortan als eine nur von der Temperatur abhängige Materialkonstante ansehen werden, beträgt bei Zimmertemperatur für Eisen 1700, für Nickel 480 Gauß (magnetisches Moment der Volumeneinheit). Der experimentelle Beweis und zugleich der schönste Erfolg der Weissschen Theorie dürfte in der von ihr gelieferten Beschreibung der thermischen Effekte in der Umgebung des Curiepunktes liegen.

Bei dieser von Weiss gegebenen Beschreibung bleibt noch eine wichtige Frage vollkommen offen: Wodurch ist die Richtung (α, β, γ) von J in den einzelnen Bezirken festgelegt? Gegen welche Gegenkraft hat man eigentlich Arbeit zu leisten, wenn man bei der technischen Magnetisierung die Richtung von J in diejenige des äußeren Feldes H hineindrehen will? Die bisherigen Versuche zur Lösung dieser Frage sind durchweg unbefriedigend. Eine große Rolle spielen in der technischen Literatur die primitiven Modelle von Ewing*: Stellt man etwa zwei horizontale, frei drehbare Magnetnadeln

* Vgl. etwa K. Honda und J. Okubo, Sc. Rep. Tohoku Univ. **5**, 167, 1916.

nebeneinander, so haben sie sicher zwei stabile Gleichgewichtslagen, nämlich dann, wenn beide Nadeln in der durch ihre Drehpunkte bestimmten Geraden liegen und ihre Nordpole beide in die gleiche Richtung zeigen. Auch bei Vermehrung der Anzahl der Nadeln kann man in einfachen Fällen theoretisch wie auch experimentell gewisse ausgezeichnete Gleichgewichtslagen konstatieren. Eine Übertragung dieses Resultates auf die in den Gitterpunkten eines regulären Raumgitters angeordneten atomaren Dipole (wie es vielfach versucht wurde) scheitert zunächst an der einfachen und für alles weitere grundlegenden Tatsache (§ 1), daß die Energie eines kubischen Gitters von unter sich parallelen Dipolen vollkommen unabhängig ist von der Richtung der Dipole. Solange man also den Weissschen Bezirk als ein reguläres Dipolgitter ansieht, erhält man keine Koerzitivkraft und keine endliche Magnetisierungsarbeit.

Für die durch dieses Ergebnis geforderte Ergänzung des Bildes vom regulären Dipolgitter bieten sich zunächst zwei Wege dar, die beide zu brauchbaren Resultaten führen. Wir kennzeichnen diese beiden Wege durch die Worte „reguläres Quadrupolgitter" und „verzerrtes Dipolgitter". Der erste Weg ist von Mahajani* und Akulov** beschritten worden, indem sie der endlichen Ausdehnung der atomaren Magnete Rechnung trugen. Wenn man die letzteren ansieht als Ringströme von endlichem Durchmesser (oder, was auf das gleiche hinauskommt, als kreisförmige magnetische Doppelschichten), so erhält man ein Quadrupolmoment von der Größenordnung des Produktes aus Dipolmoment und Ringdurchmesser. Diese Quadrupolmomente liefern nun in der Tat, wie die genannten Autoren gezeigt haben, eine Abhängigkeit der Gitterenergie von der Magnetisierungsrichtung, und zwar in dem Sinne, daß diese Energie am kleinsten ist, wenn die Magnetisierungsrichtung in einer (1 0 0)-Achse des kubischen Gitters liegt. Die Arbeiten, welche man bei der Magnetisierung eines Eiseneinkristalles nach verschiedenen kristallographischen Richtungen zu leisten hat und welche durch die Flächeninhalte der Magnetisierungskurven $\int (\mathfrak{H}\, d\,\mathfrak{J})$ gegeben sind, unterscheiden sich tatsächlich*** um Beträge, welche sich nach Akulov und Mahajani aus der Quadrupolenergie ableiten lassen. Auch die Größenordnung des nach Akulov zur Darstellung der Messungen erforderlichen Quadrupolmomentes ist von einer plausiblen Größenordnung (10^{-8} bis 10^{-9}mal ein Bohrsches Magneton).

---

* G. S. Mahajani, Phil. Trans. London (A) **228**, 63—114, 1929.

** N. S. Akulov, ZS. f. Phys. **52**, 389, 1928; **54**, 582, 1929; **57**, 249, 1929; **59**, 254, 1930.

*** K. Honda und S. Kaya, Sc. Rep. Tohoku Univ. **15**, 721, 1926.

Es muß aber betont werden, daß sowohl Akulov, wie auch Mahajani von der Vorstellung ausgehen, daß der nichtmagnetische Zustand von Eiseneinkristallen in einer gegenseitigen Kompensation benachbarter Atommagnete besteht, also auch im mikroskopischen Sinne unmagnetisch ist, im strikten Widerspruch gegen die Weisssche Theorie. Tatsächlich ist die Quadrupoltheorie bei Einkristallen in ihrer soeben skizzierten Form mit der Grundlage der Weissschen Auffassung kaum verträglich; wenn nämlich die beobachtbare Magnetisierung nicht in einem Ausrichten der einzelnen Atommagnete besteht, sondern in einer Drehung des seinem Betrage nach unveränderlichen J-Vektors, so sollte man, im Gegensatz zu den Messungen nach der Formel für die Quadrupolenergie, für die Koerzitivkraft auch bei Einkristallen ganz erhebliche Beträge erwarten.

Wir werden weiterhin von der Quadrupolenergie keinen Gebrauch machen, da sie jedenfalls zur Beschreibung des Verhaltens technischer Materialien nicht ausreicht. Hier führt nun der andere der oben angedeuteten beiden Wege zur Erweiterung des Bildes vom regulären Dipolgitter zum Ziel. Man kann am Dipolgitter festhalten, aber der Tatsache Rechnung tragen, daß wir es in den meisten Fällen nicht mit streng regulären Gittern zu tun haben, sondern immer gewisse Verzerrungen im Innern des Materials erwarten müssen. Sobald aber das reguläre Dipolgitter einer elastischen Verzerrung unterworfen wird, erhält man Vorzugsrichtungen für die Magnetisierung, in denen die Energie des Weissschen Bezirkes ein Minimum besitzt. Und zwar hängt der Energieunterschied für verschiedene Richtungen linear ab von den im folgenden mit A_{ik} bezeichneten Komponenten des Verzerrungstensors. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß man den Verlauf der praktisch gemessenen Hysteresisschleife einschließlich der Barkhausensprünge qualitativ und in der Größenordnung auch quantitativ aus der Formel für die Energie des verzerrten Dipolgitters [Gleichung (4)] voraussagen kann. Diese Formel erfährt eine empirische Stütze dadurch, daß sie die Erscheinung der Magnetostriktion von Eiseneinkristallen in leidlicher Übereinstimmung mit den Messungen zu beschreiben gestattet. Tatsächlich wurde sie zu diesem Zweck bereits von Akulov abgeleitet und an Hand der vorliegenden Messungen ausführlich diskutiert. Die folgenden §§ 1 und 2, in welchen diese Formel abgeleitet und auf die Magnetostriktion angewandt wird, enthalten daher gegenüber der Arbeit von Akulov nichts Neues. Während aber bei der Behandlung der Magnetostriktion die Verzerrungen A_{ik} als Funktion der Magnetisierungsrichtung α, β, γ gesucht sind, werden wir in § 3 unser Material dadurch kennzeichnen, daß die Verzerrungen an den verschiedenen Stellen des Materials fest vorgegebene

Werte besitzen, und untersuchen, wie hierdurch zusammen mit einem von außen angelegten Felde H die Richtungen α, β, γ der Magnetisierung bestimmt sind. Wir beschränken uns auf eine größenordnungsmäßige und qualitative Diskussion der erhaltenen Beziehung, indem wir die vereinfachende Annahme einführen, daß der Magnetisierungsvektor des gerade betrachteten Bezirkes stets in der durch seine Anfangslage und die Feldrichtung H bestimmten Ebene verbleibt, was im allgemeinen sicher nicht der Fall ist. Den Spannungszustand an irgendeiner Stelle werden wir schematisch kennzeichnen durch einen aus den A_{ik} geeignet gewählten Mittelwert A und durch den Winkel ε, welchen die Magnetisierung an der betrachteten Stelle bei unendlich schwachem Felde mit der Feldrichtung bilden würde. Hinsichtlich der Größenordnung der in einem Material vorhandenen elastischen Spannungen liefern technologische, wie auch metallographische Untersuchungen die Aussage, daß sie bei hartem Material etwa mit der technischen Zerreißfestigkeit vergleichbar sind. Die Spannungen entstehen zum Teil bei der Bearbeitung (Walzen, Hämmern, Ziehen), zum Teil sind sie hervorgerufen durch chemische Inhomogenitäten, also in das Gitter eingelagerte Fremdkörper.

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich darauf (§ 4 und 5), zu zeigen, daß die soeben angedeutete Vorstellung qualitativ und der Größenordnung nach eine zutreffende Beschreibung der beim technischen Magnetisierungsprozeß auftretenden Phänomene liefert. Sie bedarf noch dringend der Ergänzung, insbesondere in folgenden Punkten. Zunächst wäre genauer zu untersuchen, welche Rolle die Quadrupolenergie neben der im folgenden allein betrachteten Energie des verzerrten Dipolgitters spielt. Sodann wäre die gegenseitige elastische und magnetische Wechselwirkung der einzelnen Bezirke zu diskutieren, sowie der Einfluß desjenigen entmagnetisierenden Feldes, welches von der Gestalt des einzelnen Bezirkes herrührt. (Die Vernachlässigung des letzteren Effektes ist eigentlich nur dann gestattet, wenn man den Bezirken eine langgestreckte, fadenförmige Gestalt zuschreibt.) Ferner ist der Einfluß der Temperaturbewegung, welcher insbesondere bei schwachen Feldern wesentlich sein dürfte, gänzlich unberücksichtigt geblieben. Von all diesen, für eine wirkliche Theorie unvermeidlichen Komplikationen wollen wir zunächst abstrahieren, um erst einmal die Brauchbarkeit des einen neuen Gesichtspunktes zu untersuchen.

§ 1. Die Energie des elastisch verzerrten, regulären Dipolgitters. Wir betrachten ein reguläres Gitter, wählen die Würfelkante des unverzerrten Gitters zu Koordinatenachsen. In jedem Gitterpunkt

$$x = bl, \quad y = bm, \quad z = bn$$

befinde sich ein Dipol vom Moment μ und den für alle Dipole übereinstimmenden Richtungskosinussen α, β, γ gegen die Achsen. Dabei ist b die halbe Gitterkonstante; von den drei ganzen Zahlen l, m, n, sind

beim Eisen (raumzentriert) alle gerade oder alle ungerade,

beim Nickel (flächenzentriert) sind entweder alle gerade oder nur eine gerade.

Nach der homogenen Verzerrung $A_{ik} = A_{ki}$

$$\delta x = A_{11}x + A_{12}y + A_{13}z \text{ usw.} \tag{1}$$

besitzt der Gitterpunkt l, m, n die Koordinaten

$$\left.\begin{aligned} x_{l,m,n} &= b\,(l \;\; + A_{11}l + A_{12}m + A_{13}n),\\ y_{l,m,n} &= b\,(m + A_{21}l + A_{22}m + A_{23}n),\\ z_{l,m,n} &= b\,(n \;\; + A_{31}l + A_{32}m + A_{33}n). \end{aligned}\right\} \tag{1a}$$

Die wechselseitige potentielle Energie zweier unter sich paralleler Dipole vom Moment μ, welche mit ihrer Verbindungsgraden r den Winkel ψ bilden, beträgt

$$\frac{\mu^2}{r^3}(1 - 3\cos^2\psi). \tag{2}$$

Wir berechnen speziell die gegenseitige Energie $\varphi_{l,m,n}$ zwischen den beiden Dipolen 0, 0, 0 und l, m, n. Nach (1) und (2) wird

$$\varphi_{l,m,n} = \mu^2\left[\frac{1}{\sqrt{x_{l,m,n}^2 + y_{l,m,n}^2 + z_{l,m,n}^2}^3} - 3\frac{(\alpha x_{l,m,n} + \beta y_{l,m,n} + \gamma z_{l,m,n})^2}{\sqrt{x_{l,m,n}^2 + y_{l,m,n}^2 + z_{l,m,n}^2}^5}\right]$$
$$= \frac{\mu^2}{b^3}[U - 3V].$$

Wir entwickeln die durch die Abkürzungen U und V gekennzeichneten Größen nach den als klein zu betrachtenden Komponenten A_{ik} des Verzerrungstensors:

$$U = \frac{1}{\sqrt{l^2 + m^2 + n^2}^5} - 3\frac{A_{11}l^2 + A_{12}lm + A_{13}ln + \cdots}{\sqrt{l^2 + m^2 + n^2}^5},$$

$$V = \frac{(\alpha l + \beta m + \gamma n)^2}{\sqrt{l^2 + m^2 + n^2}^5} + A_{11}\left\{\frac{2\alpha l(\alpha l + \beta m + \gamma n)}{\sqrt{l^2 + m^2 + n^2}^5} - 5\cdot\frac{l^2(\alpha l + \beta m + \gamma n)^2}{\sqrt{l^2 + m^2 + n^2}^7}\right\}$$
$$+ A_{12}\left\{\frac{2\alpha m(\alpha l + \beta m + \gamma n)}{\sqrt{l^2 + m^2 + n^2}^5} - 5\frac{lm(\alpha l + \beta m + \gamma n)^2}{\sqrt{l^2 + m^2 + n^2}^7}\right\}$$
$$+ \text{sieben weitere Glieder mit } A_{13}, \ldots \text{ usw.}$$

Wir berechnen die potentielle Energie

$$\varphi_0 = \Sigma' \varphi_{l,m,n}$$

des im Punkte 0, 0, 0 befindlichen Dipols in bezug auf das ganze Gitter*. $\frac{N}{2}\varphi_0$ ist dann die Dipolenergie U_{dip} des Gitters pro Kubikzentimeter. Bei der Summation über die in U und V auftretenden Größen verschwinden aus Symmetriegründen solche Summen wie

$$\Sigma' \frac{lm}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^5} \quad \text{und} \quad \Sigma' \frac{l^3 m}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7}.$$

Bezeichnen wir ferner zur Abkürzung

$$S_1 = \Sigma' \frac{1}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^3},$$

$$S_2 = \Sigma' \frac{l^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^5} = \Sigma' \frac{m^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^5} = \cdots,$$

$$S_3 = \Sigma' \frac{l^4}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7} = \Sigma' \frac{m^4}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7} = \cdots,$$

$$S_4 = \Sigma' \frac{l^2 m^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7},$$

so erhalten wir zunächst

$$\Sigma' U = S_1 - 3(A_{11} + A_{22} + A_{33}) S_2,$$

$$\Sigma' V = S_2 + A_{11}\{2\alpha^2 S_2 - 5\alpha^2 S_3 - 5(\beta^2+\gamma^2) S_4\} + A_{12}\{2\alpha\beta S_2 - 10\alpha\beta S_4\} + A_{13}\{\cdots\} + \cdots,$$

wegen $\beta^2+\gamma^2 = 1-\alpha^2$ also auch

$$\Sigma' V = S_2 + A_{11}\{\alpha^2(2S_2 - 5S_3 + 5S_4) - 5S_4\} + 2A_{12}\alpha\beta\{S_2 - 5S_4\} + \cdots$$

Zwischen den vier Summen S_1 bis S_4 bestehen die Identitäten

$$3S_2 = \Sigma' \frac{l^2+m^2+n^2}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^5} = S_1 \quad \text{und} \quad 3S_3 + 6S_4 = S_1.$$

Also wird

$$\Sigma'(U-3V) = A_{11}\{(15S_4 - 3S_2) - 3\alpha^2(2S_2 - 5S_3 + 5S_4)\} + 2A_{12}\alpha\beta\{15S_4 - 3S_2\} + \cdots$$

Aus unseren Identitäten folgt nun

$$15S_4 - 3S_2 = 2S_2 - 5S_3 + 5S_4 = \tfrac{3}{2}(S_1 - 5S_3).$$

* Während die Summe $\Sigma(U-3V)$ konvergiert, ist das für ΣU und ΣV einzeln nicht der Fall. Man hat sich also vorzustellen, daß die im folgenden eingeführten Summen S_1 bis S_4 zunächst nur über einen endlichen (kugeligen) Bereich erstreckt sind. Erst im Endresultat [Gleichung (3)] kann man dann zum unendlich ausgedehnten Gitter übergehen.

Mit der einen Gittersumme

$$S = \frac{3}{2}\sum{}'\left(\frac{1}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^3} - 5\cdot\frac{l^4}{\sqrt{l^2+m^2+n^2}^7}\right) \qquad (3)$$

wird also, wenn N die Zahl der Dipole pro Kubikzentimeter darstellt, die Energiedichte unseres Dipolgitters:

$$U_{\text{dip}} = \frac{1}{2}N\frac{\mu^2}{b^3}S\{A_{11}(1-3\alpha^2)+2A_{12}\alpha\beta+2A_{13}\alpha\gamma+2A_{21}\beta\alpha+\cdots\}.$$

Eine Berechnung von S nach (3) ergab für Eisen $S = 0{,}4$ und für Nickel $S = 0{,}6$. Beim raumzentrierten Gitter (Eisen) ist $8\cdot N\cdot b^3 = 2$, beim flächenzentrierten dagegen $8\cdot N\cdot b^3 = 4$. Wir beschränken uns weiterhin auf den Fall des Eisens. $N\mu$ ist gleich dem Betrag der Magnetisierung J, so daß wir für Eisen erhalten:

$$U_{\text{dip}} = 2SJ^2\{A_{11}(1-3\alpha^2)+2A_{12}\alpha\beta+\cdots\}, \qquad (4)$$

während beim Nickel nur der Faktor 2 auf der rechten Seite auszulassen wäre.

§ 2. Die Magnetostriktion. Die Magnetostriktion von Einkristallen ergibt sich, wenn man zu U_{dip} (Gleichung 4) noch die Dichte der elastischen Energie

$$U_{\text{el}} = \tfrac{1}{2}\lambda(A_{11}+A_{22}+A_{33})^2+G\left(A_{11}^2+A_{22}^2+A_{33}^2+2(A_{12}^2+A_{23}^2+A_{31}^2)\right).$$

(G = Schubmodul, $\frac{3\lambda+2G}{3}$ = Kompressionsmodul) hinzufügt, und die sechs Gleichungen

$$\frac{\partial}{\partial A_{ik}}(U_{\text{dip}}+U_{\text{el}}) = 0$$

nach den A_{ik} auflöst. Dabei haben wir auch in Gleichung (4) die Symmetriebedingung $A_{ik} = A_{ki}$ zu berücksichtigen. Wir erhalten zunächst

$$2SJ^2(1-3\alpha^2)+\lambda(A_{11}+A_{22}+A_{33})+2GA_{11} = 0$$

. . . . . .

. . . . . .

$$8SJ^2\alpha\beta+4GA_{12} = 0$$

. . . . . .

. . . . . .

Nach Addition der ersten drei Gleichungen ergibt sich

$$A_{11}+A_{22}+A_{33} = 0.$$

Die Magnetostriktion erfolgt ohne Volumenänderung. Damit wird nun

$$A_{11} = -\frac{SJ^2}{G}(1-3\alpha^2), \quad A_{12} = A_{21} = -\frac{2SJ^2}{G}\alpha\beta \text{ usw.} \qquad (5)$$

Wir fragen speziell nach dem Longitudinaleffekt, d. h. nach der Längenänderung δl, welche ein Einkristallstab von der Länge l bei der Magnetisierung erfährt, wenn seine Achse mit den kristallographischen Hauptachsen die Richtungen α, β, γ einschließt. Sind X, Y, Z die Koordinaten seines Endpunktes vor der Verzerrung, so wird

$$\delta l = \delta \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2} = \frac{X\delta X + Y\delta Y + Z\delta Z}{l}.$$

also nach Gleichung (1)

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{X(A_{11}X + A_{12}Y + A_{13}Z) + Y(\cdots) + Z(\cdots)}{l^2}.$$

Mit

$$X = \alpha l, \quad Y = \beta l, \quad Z = \gamma l,$$

also auch

$$\frac{\delta l}{l} = A_{11}\alpha^2 + A_{22}\beta^2 + A_{33}\gamma^2 + 2A_{12}\alpha\beta + 2A_{23}\beta\gamma + 2A_{31}\gamma\alpha.$$

Nach Gleichung (5) wird daraus:

$$\frac{\delta l}{l} = -\frac{SJ^2}{G}\{1 - 3(\alpha^4 + \beta^4 + \gamma^4) + 4(\alpha^2\beta^2 + \beta^2\gamma^2 + \gamma^2\alpha^2)\}.$$

Nun ist

$$1 = (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)^2 = \alpha^4 + \beta^4 + \gamma^4 + 2(\alpha^2\beta^2 + \beta^2\gamma^2 + \gamma^2\alpha^2).$$

Somit haben wir

$$\frac{\delta l}{l} = 2\frac{SJ^2}{G}\{1 - 5(\alpha^2\beta^2 + \beta^2\gamma^2 + \gamma^2\alpha^2)\}. \qquad (6)$$

Diese Formel gibt z. B.

für die Richtung (100): $\beta = \gamma = 0$ ... $\frac{\delta l}{l} = 2 \cdot \frac{SJ^2}{G}$,

„ „ „ (111): $\alpha = \beta = \gamma = \frac{1}{\sqrt{3}}$ $\frac{\delta l}{l} = -2\frac{SJ^2}{G} \cdot \frac{2}{3}$,

„ „ „ (110): $\alpha = \beta = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $\gamma = 0$ $\frac{\delta l}{l} = -2\frac{SJ^2}{G} \cdot \frac{1}{4}$.

Für Eisen ist $J = 1700$ Gauß, $G = 0{,}7 \cdot 10^{12}$ dyn/cm², so daß man für die Würfelkante eine Dehnung vom Betrage

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_0 = S \cdot 8{,}3 \cdot 10^{-6}$$

erhält gegenüber einer Beobachtung von $\frac{\delta l}{l} = 16 \cdot 10^{-6}$. Die Gittersumme S [Gleichung (3)] sollte also ungefähr den Wert 2 haben, während sie in Wirklichkeit nur etwa 0,4 ergibt. Abgesehen von dieser zahlenmäßigen Diskrepanz

wird aber die durch Gleichung (6) gegebene Abhängigkeit von der Richtung durch die Versuche sehr gut bestätigt*.

Wesentlich schlechter ist die Übereinstimmung der Formel (6) mit den Messungen beim Nickel; während nach Gleichung (8) die Gittersumme S auch für das flächenzentrierte Nickel positiv sein sollte, erweist sie sich bei den Versuchen als negativ. Außerdem überlagert sich über die durch Gleichung (6) gegebene Längenänderung noch eine richtungsunabhängige Kontraktion, so daß Akulov die Messungen am Nickel erst durch eine Formel vom Typ

$$\frac{\delta l}{l} - \left(\frac{\delta l}{l}\right)_0 = 10\,\frac{S J^2}{G}\,(\alpha^2\beta^2 + \beta^2\gamma^2 + \gamma^2\alpha^2)$$

wiedergeben kann, wo nun $\left(\frac{\delta l}{l}\right)_0$ [Dehnung nach (100)] und die (hier negative) Zahl S aus den Versuchen selbst zu entnehmen sind.

Für unsere weiteren Betrachtungen entnehmen wir daraus, daß die durch Gleichung (4) ausgedrückte Abhängigkeit der Größe U_{dip} von den A_{ik} und α, β, δ zwar im wesentlichen richtig ist, daß aber der Zahlenfaktor S aus bisher nicht geklärten Gründen nicht den durch Gleichung (8) gegebenen Wert besitzt, sondern beim Eisen etwa fünfmal größer (gleich 2) zu wählen ist. Übrigens spielt der genaue Zahlenwert von S für die nachfolgenden orientierenden Überlegungen noch keine wesentliche Rolle.

§ 3. Vorgegebene Verzerrungen und äußeres Feld. Im vorigen Paragraphen haben wir mit Hilfe von U_{dip} [Gleichung (4)] im spannungsfreien Einkristall die Magnetostriktion abgeleitet, indem wir diejenigen Werte der Verzerrung A_{ik} [Gleichung (5)] aufsuchten, welche die Summe von Dipolenergie und elastischer Energie bei vorgegebener Richtung α, β, γ der Magnetisierung zu einem Maximum machen.

Wir gehen nunmehr zur Behandlung eines technischen (polykristallinen) Ferromagnetikums über. Eine hervorgehobene Stelle desselben sei für unsere Zwecke gekennzeichnet durch die Richtung der kristallographischen Hauptachsen und den auf diese bezogenen Verzerrungstensor A_{ik}. Dabei machen wir die vereinfachende Annahme, daß die infolge der Bearbeitung und der Verunreinigungen vorhandenen A_{ik} groß sind gegenüber den durch die Magnetostriktion bewirkten Längenänderungen. Dann können wir die A_{ik} als fest vorgegebene Größen ansehen, welche sich auch bei den im folgenden zu betrachtenden Magnetisierungsvorgängen nicht wesent-

* N. Akulov, l. c. Der von Akulov berechnete Zahlenwert ist etwa doppelt so groß wie derjenige, welchen ich erhalte. Die Ursache dieser Diskrepanz ist noch nicht geklärt.

lich ändern. Wir behandeln also den Bezirk so, als wenn er von einer unendlich starren Hülle eingeschlossen wäre. Dann kommen Änderungen der elastischen Energie nicht in Frage. Dagegen sei jetzt ein von außen angelegtes Magnetfeld H vorhanden. Bezeichnen wir mit ϑ den Winkel zwischen der Richtung von H und derjenigen von J (α, β, γ), so hat unser ins Auge gefaßter Bezirk außer der Energiedichte U_{dip} noch eine potentielle Energiedichte vom Betrage

$$-JH\cos\vartheta$$

gegen das äußere Feld. Wir haben also im ganzen die Energiedichte

$$U = 2SJ^2(A_{11}(1-3\alpha^2) + 2A_{12}\alpha\beta + \cdots) - HJ\cos\vartheta. \qquad (7)$$

Die Magnetisierungskurve unseres so gekennzeichneten Materials wäre nun dadurch zu erhalten, daß wir für jeden einzelnen Bezirk diejenigen Werte von α, β, γ ermitteln, welche die Energie [Gleichung (7)] bei gegebenen Werten der A_{ik} zu einem Minimum machen. Damit kennen wir den auf die Volumeneinheit bezogenen Beitrag $J \cdot \cos\vartheta$ des betrachteten Bezirkes zur makroskopischen Magnetisierung in der Richtung von H. Die technische Magnetisierungskurve folgt dann durch Summation über alle Bezirke des Materials. Die strenge rechnerische Erledigung dieses Programms lohnt sich jedoch einstweilen deshalb nicht, weil wir über die A_{ik} doch nur ganz rohe und größenordnungsmäßige Angaben machen können. Wir wollen daher den wirklichen Vorgang weiterhin schematisieren, indem wir so rechnen, als wenn der Vektor J eines gegebenen Bezirkes stets in der durch seine Ausgangslage B (im Felde $H = 0$) und durch die Feldrichtung bestimmten Ebene bleibt. Wir haben dann nur den Verlauf von U [Gleichung (7)] in dieser Ebene zu diskutieren (Fig. 1). Innerhalb dieser Ebene ist dann die Richtung von J allein durch den Winkel ϑ gekennzeichnet. Wir nennen weiterhin ε den Winkel, welchen die Ausgangslage B mit der Feldrichtung einschließt. Wir werden stets nur ε-Werte zwischen 0 und $\pi/2$ in Betracht ziehen, müssen dann aber beachten, daß die beiden Lagen $\vartheta = \varepsilon$ und $\vartheta = \varepsilon + \pi$ (im folgenden mit I und II bezeichnet) hinsichtlich der Dipolenergie U_{dip} vollkommen gleichberechtigt sind. Denn da U_{dip} homogen quadratisch in den α, β, γ ist, läßt sich die Energiedichte U in ihrer Abhängigkeit vom Winkel ϑ innerhalb dieser Ebene (unter Beiseitelassung einer von ϑ nicht abhängigen Größe) stets auf die Form bringen:

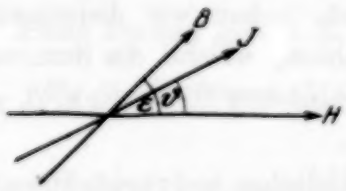


Fig. 1.
Anfangslage B, Feldrichtung H, Magnetisierungsrichtung J.

$$U(\vartheta) = -2SAJ^2\cos 2(\vartheta - \varepsilon) - HJ\cos\vartheta. \qquad (8)$$

Die Zahl A hängt bei beliebiger Orientierung der B-H-Ebene gegen die kristallographischen Hauptachsen in ziemlich komplizierter Weise von den einzelnen A_{ik} ab. In speziellen Lagen ist sie vergleichbar mit der Differenz der beiden Hauptdehnungen in der B-H-Ebene. Wir überzeugen uns davon in dem einfachsten Falle, daß diese mit der (100)-Ebene zusammenfällt. In diesem Falle ist, wenn wir mit δ den Winkel von J gegen die x-Achse bezeichnen,

$$\alpha = \cos\delta; \quad \beta = \sin\delta; \quad \gamma = 0,$$

also nach Gleichung (4) bis auf konstante Glieder

$$U_{\text{dip}} = 2\,S J^2 \left(-\tfrac{3}{2}(A_{11} + A_{22}) - \tfrac{3}{2}(A_{11} - A_{22})\cos 2\delta + 2\,A_{12}\sin 2\delta\right).$$

Bis auf den ersten Summanden, den wir als von ϑ unabhängig wieder beiseitelassen, wird daher:

$$U_{\text{dip}} = -2\,S A J^2 \cos 2(\delta - \varepsilon),$$

wo nun bedeuten

$$A = 2 \cdot \sqrt{\tfrac{9}{16}(A_{11} - A_{22})^2 + A_{12}^2}$$

und

$$\operatorname{tg} 2\varepsilon = -\frac{4\,A_{12}}{3\,(A_{11} - A_{22})}.$$

Andererseits sind die beiden Hauptdehnungen A_{I} und A_{II} in unserer (100)-Ebene gegeben durch:

$$\frac{A_{11} + A_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(A_{11} - A_{22})^2}{4} + A_{12}^2},$$

also ihre Differenz durch

$$A_{\text{I}} - A_{\text{II}} = 2 \cdot \sqrt{\frac{(A_{11} - A_{22})^2}{4} + A_{12}^2}.$$

Hier ist also unsere Größe A im Falle $A_{11} = A_{22}$ genau gleich $A_{\text{I}} - A_{\text{II}}$, dagegen im Falle $A_{12} = 0$ um 25% kleiner. Wir wollen von nun an nur noch mit dem Ausdruck [Gleichung (8)] für die Energiedichte rechnen; d. h. hinsichtlich seines Verhaltens bei der Magnetisierung nach einer gegebenen Feldrichtung H kennzeichnen wir den Spannungszustand unseres Bezirkes nicht mehr durch die sechs Komponenten A_{ik}, sondern durch die zwei Größen A und ε, von denen also A in pauschaler Weise den Betrag der Verzerrung angibt, und ε bzw. $\varepsilon + \pi$ den Winkel, welchen die Richtung von J mit derjenigen von H im Falle $H = 0$ einschließt.

Der Winkel ϑ als Funktion von H ist durch das Minimum von U [Gleichung (8)] gegeben, also durch

$$\left.\begin{aligned} \sin 2(\vartheta - \varepsilon) + \eta \sin \vartheta &= 0, \\ \eta &= \frac{H}{4SAJ}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Dabei haben wir als Maß für die Feldstärke H die dimensionslose Größe η eingeführt. η wird gleich 1 für $H = 4SAJ$. Wir werden sogleich sehen, daß dieser Wert von H im wesentlichen die Bedeutung der Koerzitivkraft besitzt.

§ 4. Der technische Magnetisierungsvorgang. Wir diskutieren den durch Gleichung (9) gegebenen Zusammenhang zwischen ϑ und η zunächst graphisch: In Fig. 2 gibt die ausgezogene Kurve den Verlauf von $\sin 2(\vartheta - \varepsilon)$ für einen Wert von $\varepsilon = 20^0$ wieder. Ihre Nullstellen

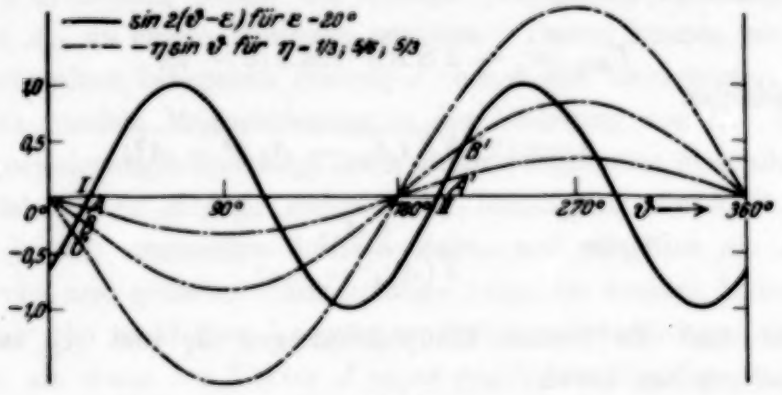


Fig. 2.
Die aus den beiden Lagen I und II entstehenden Lösungen der Gleichung (9) für $\varepsilon = 20^0$. Aus I entsteht bei wachsendem η nacheinander A, B, C; aus II dagegen A', B'.

(I bei $\vartheta = \varepsilon$ und II bei $\vartheta = \varepsilon + \pi$) sind die möglichen Gleichgewichtslagen für J im Falle $\eta = 0$. Bei endlichen Werten von ε sind die Lösungen von Gleichung (9) gegeben durch die Schnittpunkte dieser Kurve mit der Kurve $-\eta \sin \vartheta$. Die letztere ist für drei verschiedene Werte von η ($\frac{1}{3}$, $\frac{5}{6}$, $\frac{5}{3}$) in Fig. 2 gestrichelt eingetragen. Man erkennt, wie sich mit wachsendem η die Gleichgewichtslagen I und II verschieben. I wird kontinuierlich in die Feldrichtung hineingedreht, II hingegen erfährt nur bis zu einem gewissen kritischen Wert von $\eta = \eta_c$ eine kontinuierliche Verschiebung. Bei weiterer Steigerung von η wird die Lage II instabil. Für $\eta > \eta_c$ existiert nur noch eine stabile Gleichgewichtslage, nämlich diejenige, welche wir von I erreicht haben. Der ursprünglich in II befindliche J-Vektor muß also bei Überschreitung von η_c sprungartig in diese Lage übergehen. Die Abhängigkeit der in die Feldrichtung fallenden Komponente $J \cos \vartheta$

unseres Bezirkes von der Feldstärke ist also ganz verschieden, je nachdem, ob wir von der Lage I oder II ausgehen. Sie ist in Fig. 3b zur Anschauung gebracht; I beginnt mit $\cos\vartheta = \cos\varepsilon$, II dagegen mit $\cos\vartheta = -\cos\varepsilon$.

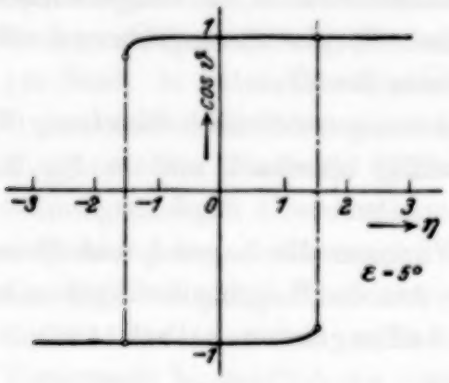


Fig. 3a.

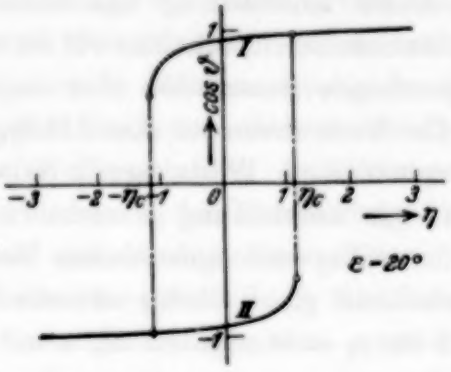


Fig. 3b.

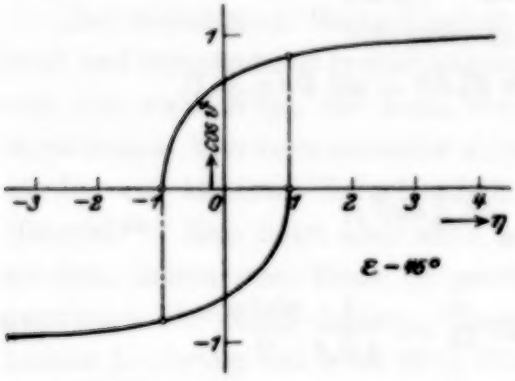


Fig. 3c.

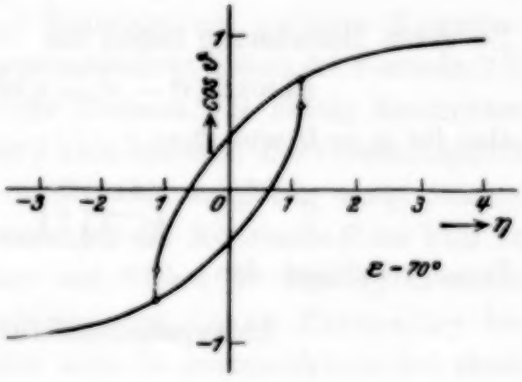


Fig. 3d.

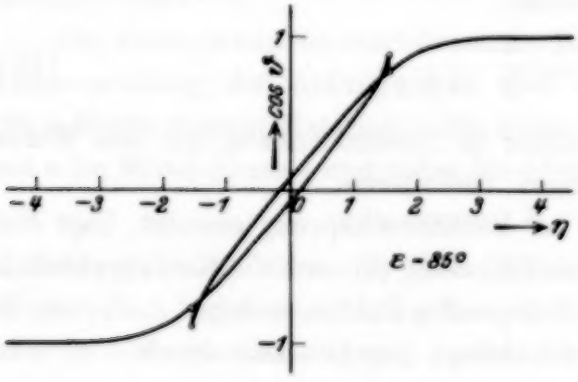


Fig. 3e.

Fig. 3a bis e.
Verlauf von cos ϑ als Funktion von η nach Gleichung (9) für $\varepsilon = 5^0, 20^0, 45^0, 70^0, 85^0$.

Wenn wir, von sehr großen η-Werten kommend, den Betrag von η wieder abnehmen lassen, so bleiben wir zunächst auf der Kurve I. Bei $\eta = 0$ haben wir eine Remanenz vom Betrage $J \cdot \cos\varepsilon$, bei weiter abnehmendem η springt bei $\eta = -\eta_c$ der Vektor J wieder in die Lage II. Der eine Be-

zirk „A, ε“ liefert also bereits eine vollständige Hysteresisschleife mit physikalisch wohldefinierten Werten für Koerzitivkraft, Remanenz, Barkhausensprung und Hysteresisverlust. Indem nun jeder einzelne Bezirk eine seiner Ausdehnung und seinen Zahlenwerten A, ε entsprechende Schleife durchläuft, erhalten wir die technische Magnetisierungskurve durch entsprechende Summation über die einzelnen Bezirke.

Der Verlauf von $\cos\vartheta$ in Abhängigkeit von η wurde nach Gleichung (9) für verschiedene Werte von ε tabellenmäßig berechnet und in Fig. 3a bis 3e zur Anschauung gebracht.

Im völlig entmagnetisierten Material müssen die Lagen I und II im Durchschnitt gleich häufig vertreten sein. Aus der Neigung der Kurven in Fig. 3 für $\eta = 0$ erhalten wir somit die Anfangssuszeptibilität

$$\chi_0 = \left(\frac{d(J\cos\vartheta)}{dH}\right)_{H=0}.$$

Zu deren Berechnung liefert uns Gleichung (9):

$$\left(2\cos 2(\vartheta-\varepsilon) + \eta\cos\vartheta\right)d\vartheta + \sin\vartheta\, d\eta = 0,$$

also für $\eta = 0$ und $\vartheta = \varepsilon$

$$\left(\frac{d\cos\vartheta}{d\eta}\right)_{\eta=0} = \tfrac{1}{2}\sin^2\varepsilon.$$

Damit resultiert also

$$\text{Anfangssuszeptibilität } \chi_0 = \frac{1}{4SA}\,\frac{\sin^2\varepsilon}{2}. \qquad (10)$$

Bei isotroper Verteilung der ε-Werte über die Einheitskugel wird $\overline{\sin^2\varepsilon} = {}^2/_3$, so daß wir für diesen Fall erhalten:

$$\chi_0 = \frac{1}{3}\cdot\frac{1}{4SA}. \qquad (10\,a)$$

Wir werden dieses Ergebnis nachher im Zusammenhang mit den Werten für Koerzitivkraft und Remanenz diskutieren.

Der Wert η_c, bei welchem der Barkhausensprung einsetzt, liegt stets zwischen 1 und 2. Also muß nach Gleichung (9) auch die Koerzitivkraft H_c bis auf einen in der Nähe von 1 liegenden Faktor, welcher noch von der Richtungsverteilung der ε-Werte abhängt, gegeben sein durch

$$\text{Koerzitivkraft } H_c = 4SAJ, \qquad (11)$$

worin also bedeuten J die Sättigungsmagnetisierung (1700 Gauß beim Eisen), S die für die Magnetostriktion charakteristische in § 1 eingeführte Konstante von der Größenordnung 1, welche nach der einfachen Dipoltheorie [Gleichung (3)] den Wert 0,4 haben sollte und experimentell zu

2 bestimmt ist. A ist die mittlere elastische Verzerrung des Materials. Sie dürfte bei extrem harten Substanzen die Größenordnung von 0,01 erreichen, entsprechend einem Werte von 200 kg/mm² für die inneren Spannungen (der Elastizitätsmodul E beträgt für Eisen 20 000 kg/mm²). Damit erhalten wir also für sehr hartes Material eine Koerzitivkraft von 140 Gauß, in guter Übereinstimmung mit der Größenordnung der bisher beobachteten Höchstwerte von H_c [240 Gauß bei den neuen Kobalt-Manganstählen (Koerzit), 61 Gauß bei Wolframstahl*]. In dieser größenordnungsmäßigen Übereinstimmung erblicke ich den Haupterfolg der hier vorgeschlagenen Auffassung. Während sich nämlich Kurven vom Typus der Fig. 3 für den Elementarprozeß bereits mehrfach in der Literatur finden, war es bisher vollkommen unmöglich, irgendeine quantitative Voraussage hinsichtlich der Größe von H_c aus theoretischen Vorstellungen zu begründen.

Zur technischen Herstellung eines Materials mit geringer Koerzitivkraft und entsprechend großer Anfangspermeabilität liefern die Formeln (10) und (11) zwei Wege, die beide von der Technik mit Erfolg beschritten worden sind. Man kann entweder A oder S klein machen. Die Verzerrungen A werden am kleinsten bei chemisch reinem und sorgfältig ausgeglühtem Material**. Man kann aber auch versuchen, die Konstante S zu Null zu machen, indem man Eisen (S positiv) und Nickel (S negativ) in einem passenden Verhältnis legiert. Tatsächlich zeigt die als Permalloy bekannte Legierung mit etwa 80% Nickel keine Magnetostriktion und einen enorm hohen Wert der Anfangspermeabilität bei fast verschwindender Koerzitivkraft***.

Die Remanenz ist nach unserem Bilde nur abhängig von der Richtungsverteilung der Anfangslagen, also von der Verteilungsfunktion für die ε-Werte unseres Materials. Bei isotroper Verteilung ergibt sich einfach $\cos\varepsilon$ im Mittel gleich $\frac{1}{2}$ und daher bei Abwesenheit von sonstigen Einflüssen

$$\text{Remanenz } R = 0{,}5\,J, \tag{12}$$

unabhängig vom Wert der Koerzitivkraft. Die praktisch beobachteten Werte von R liegen ziemlich regellos zwischen $0{,}3\,J$ und $0{,}7\,J$****. Sie zeigen aber in Übereinstimmung mit unserer Erwartung keinen erkennbaren Zusammenhang mit der magnetischen Härte des Materials, worauf auch

* Fr. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., 16. Aufl., S. 842.

** E. Gumlich, Handb. d. Phys. Geiger-Scheel XV, 231, 1927, konnte auf diesem Wege die Koerzitivkraft unter den Wert 0,2 Gauß herunterdrücken.

*** Vgl. etwa die Kurve bei E. Gumlich, l. c. S. 257.

**** Z. B. Fr. Kohlrauschs Praktische Physik, l. c.

insbesondere Sizoo* an Hand seiner Versuche über Materialien verschiedener Korngrößen hingewiesen hat.

Unsere Gleichungen (10a), (11) und (12) lassen einen Zusammenhang zwischen Anfangssuszeptibilität, Remanenz und Koerzitivkraft von ähnlicher Art erwarten, wie er von Gumlich und Schmidt** aus empirischen Daten für die maximale Suszeptibilität ermittelt wurde. Da letztere aber in der Regel wesentlich größer ist als die Anfangssuszeptibilität, so muß man schließen, daß unsere Vorstellung noch keine vollständige Beschreibung des Verhaltens am Anfang der Magnetisierungskurve gestattet.

Eine Änderung der Werte von R hat man immer dann zu erwarten, wenn es gelingt, die Richtungsverteilung der ε-Werte willkürlich zu ändern. Das ist nun durchgeführt von Preisach***, indem er Drähte während des Magnetisierungsprozesses einem elastischen Zug aussetzte. Bei dieser zusätzlichen Dehnung des Drahtes erwarten wir für ein Material mit positivem S (bei Preisach Eisen mit 8% Nickel) eine Bevorzugung der Richtungen bei $\varepsilon = 0$, bei solchem mit negativem S (reines Nickel) dagegen eine Vorzugsstellung der Anfangslagen quer zur Drahtachse (ε nahe gleich 90°), im ersteren Falle also eine 100%ige Remanenz und fast rechteckige Hysteresisschleife, Typus der Fig. 3a, im letzteren dagegen kleine Remanenz und einen flachen Verlauf der ganzen Schleife, Typus der Fig. 3d bis 3e. Beide Kurvenformen wurden von Preisach (vgl. seine Fig. 7 und 12) in der handgreiflichsten Weise realisiert. Auch eine Vergrößerung der Barkhausensprünge im ersten Falle ist auf Grund unserer Fig. 3 ohne weiteres vorauszusehen, wenn auch für die von Preisach bei sehr starkem Zuge beobachtete Tatsache, daß die gesamte Ummagnetisierung zu 97% in einem einzigen Sprunge erfolgt, eine befriedigende Erklärung wohl noch nicht vorliegt.

Von Interesse ist weiterhin die Temperaturabhängigkeit der Koerzitivkraft. Bei ausgeglühtem Material sollten die Verzerrungen A von der Temperatur nicht mehr wesentlich abhängen. Wir würden also erwarten, daß die Temperaturabhängigkeit von H_c allein durch diejenige von J gegeben ist. Tatsächlich zeigt die Abnahme von H_c bei Annäherung an den Curiepunkt einen ganz ähnlichen Verlauf wie diejenige der Sättigungsmagnetisierung (vgl. etwa die entsprechenden Figuren in der Darstellung von Steinhaus in Band XV des Handbuches für Physik, Seite 193 und 194).

---

* N. Sizoo, ZS. f. Phys. **51**, 557, 1928.
** Vgl. Handbuch der Physik, XV, S. 185.
*** F. Preisach, Ann. d. Phys. **3**, 737, 1929.

§ 5. Negative Barkhausensprünge. Die Höhe der Barkhausensprünge nimmt auf Null ab, wenn der Winkel ε von Null auf 90^0 anwächst. Eine genauere Betrachtung der Fig. 3 lehrt aber, daß diese Abnahme nicht monoton erfolgt, vielmehr erreicht der Barkhausensprung bei etwa $\varepsilon = 75^0$ den Wert Null, um dann für weiter wachsende ε-Werte negativ zu werden und sich für $\varepsilon = 90^0$ von unten her der Null zu nähern (siehe Fig. 4). Bei solchen Bezirken, deren Anfangslage mit der Feldrichtung einen Winkel von annähernd 90^0 bildet, erfolgt also der Sprung aus der Lage II in die Lage I in solcher Weise, daß der Beitrag $J \cos \vartheta$ des betreffenden Bezirkes zur totalen Magnetisierung abnimmt. Die Sprünge müssen also zum Teil rückwärts verlaufen, wie es etwa aus der für $\varepsilon = 85^0$ gezeichneten Kurve (Fig. 3e) ersichtlich ist*. Dieser Effekt wird sich im allgemeinen der Beobachtung entziehen, da diese kleinen rückläufigen Sprünge verdeckt werden durch die viel größeren positiven, wie sie etwa Bezirke mit $\varepsilon = 5^0$ beim gleichen Wert von η_e ausführen. Nun haben wir aber im vorigen Paragraphen gesehen, daß man nach Preisach bei Nickeldraht durch starken Zug die Anfangslagen so beeinflussen kann, daß der Winkel ε vorzugsweise Werte in der Nähe von 90^0 einnimmt und die für den Nachweis des Effektes störenden kleinen ε-Werte weitgehend unterdrückt werden. In diesem Falle (etwa entsprechend den Fig. 12b und 12c bei Preisach) könnten demnach die negativen Barkhausensprünge bemerkbar oder sogar vorherrschend werden. Ein Versuch zum Nachweis dieses neuen und bisher nicht beobachteten Effektes ist in Vorbereitung.

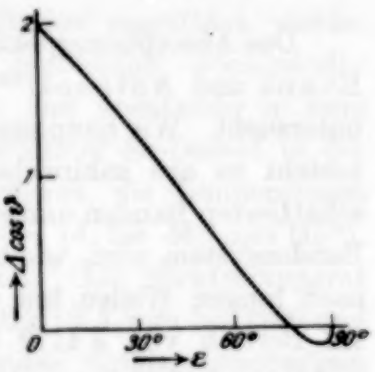


Fig. 4. Höhe des Barkhausensprunges ($\Delta \cos \vartheta$) als Funktion der Anfangslage ε.

Inst. f. theoret. Physik an der Techn. Hochschule Berlin, März 1930.

* Ob bei einem Bezirk dieser Effekt wirklich eintritt, hängt nicht allein von ε ab, sondern auch noch von der Gestalt des Tensors A_{ik}. Es kann nämlich auch vorkommen, daß der J-Vektor wesentlich aus der B-H-Ebene (Fig. 1) herausgedreht wird und daß dabei der negative Sprung ausbleibt.

Über das Absorptionsspektrum des Se-Dampfes.

Von **Maria Moraczewska** in Warschau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1930.)

Es wird über eine Reihe neu ausgemessener, bei hohen Temperaturen und Drucken erhaltener Se-Banden im langwelligen Gebiet des Absorptionsspektrums berichtet. Die Einordnung der Bandenkanten in das von B. Rosen angegebene Serienschema wird durchgeführt. Es werden zwei neu aufgefundene Bandengruppen im Ultraviolett näher untersucht. Die erste, die sich im Gebiet von 3150 bis 2758 Å erstreckt und trotz ihrer Ähnlichkeit mit der kurzwelligsten der bisher bekannten Serien nicht als ihre Fortsetzung oder eine ihr analoge Serie desselben Seriensystems betrachtet werden kann, wird einem anderen Elektronenzustand des Se_2-Moleküls zugeordnet. Die Zuordnung der zweiten, im Gebiet von 2300 bis 2100 Å gelegenen Bandengruppe wird diskutiert.

Das Absorptionsspektrum des Se-Dampfes wurde von Diestelmeier*, Evans und Antonoff**, Fox und Dobbie*** und Rosen**** näher untersucht. Wie hauptsächlich aus den Messungen von Rosen hervorgeht, besteht es aus zahlreichen, teilweise sich überlagernden, nach Rot abschattierten Banden und erstreckt sich von $\lambda = 4179$ bis 3238 Å. Das ganze Bandensystem wird, wie bekannt, dem Se_2-Molekül zugeschrieben. Weiter nach langen Wellen hin wurden Banden nur in Fluoreszenz beobachtet. Im Bereich von λ 4179 bis 3556 Å, wo Absorptions- und Fluoreszenzspektrum ineinandergreifen, wurde von Rosen Übereinstimmung beider Spektren gefunden. Im Ultraviolett schließt sich nach Angaben von Rosen an die Bande $\lambda = 3238$ Å ein Gebiet kontinuierlicher Absorption an. Diestelmeier hat in diesem Gebiet Absorptionsbanden bemerkt, sie aber nicht näher untersucht. McLennan, Walerstein und Smith† haben in Fluoreszenz eine Reihe ultravioletter Banden bis $\lambda = 2229$ Å beobachtet.

In vorliegender Arbeit wurden Untersuchungen im Spektralgebiet, das Rosens Messungen nicht umfassen, durchgeführt, d. h. im sichtbaren Gebiet von $\lambda = 4179$ Å ab nach langen Wellen, im Ultraviolett von 3238 Å ab nach kurzen Wellen bis ins ferne Ultraviolett.

I. Das sichtbare Absorptionsspektrum. Rosen hat festgestellt, daß bei Druckerhöhung die Absorption weiter nach Rot greift, indem im Rot neue Banden erscheinen, während die stärkeren, kurzwelligen scheinbar in kontinuierliche Absorption übergehen. Auch reine Temperatur-

* F. Diestelmeier, ZS. f. wiss. Photogr. **15**, 18, 1916.
** E. J. Evans und G. N. Antonoff, Astrophys. Journ. **34**, 277, 1911.
*** J. J. Fox und J. J. Dobbie, Proc. Roy. Soc. London **98**, 147, 1920.
**** B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927.
† J. C. McLennan, I. Walerstein und H. G. Smith, Phil. Mag. **3**, 390, 1927.

erhöhung bewirkt, wie außer Rosen auch Fox und Dobbie festgestellt haben, eine Verstärkung der langwelligen Banden, da diese Übergängen von höheren Oszillationszuständen des unerregten Moleküls entsprechen. Um also Absorptionsbanden im langwelligen Spektralgebiet zu erhalten, wo keine Messungen von Rosen vorhanden sind, handelte es sich um Herstellung entsprechender Temperatur- und Druckverhältnisse.

Zu diesen Untersuchungen wurde ein 30 cm langes Absorptionsrohr aus Quarz mit planparallelen Fenstern und Ansatzrohr verwendet. Das Gefäß wurde durch mehrtägiges Erhitzen im Hochvakuum sorgfältig entgast. Die zu untersuchende Substanz war chemisch reines Selen, von Kahlbaum bezogen, das zuerst mehrmals langsam im Hochvakuum destilliert und dann in das Absorptionsgefäß ebenfalls durch Destillation eingeführt wurde. Um die Temperatur- und Druckverhältnisse unabhängig voneinander variieren zu können, befanden sich Absorptions- und Ansatzrohr in zwei verschiedenen elektrischen Öfen. Es wurde überhitzter Se-Dampf in der Temperatur von ungefähr 1000° C, bei Dampfdrucken, die Temperaturen von 450 bis 700° C entsprachen, untersucht ($p = 14$ bis 865 mm Hg*). Als Lichtquelle wurde ein Wolframbogen benutzt. Als Spektralapparat diente ein Spektrograph, dessen Dispersion ungefähr 12 Å/mm bei 4200 und 18 Å/mm bei 4600 Å betrug und der ein sehr gutes Auflösungsvermögen hatte.

Auf diese Weise gelang es, im Spektralgebiet von $\lambda = 4179$ bis 4638 Å eine Reihe neuer Banden zu erhalten. Die teilweise sich überlagernden Banden weisen Rotationsstruktur auf, welche jedoch infolge der ungenügenden Dispersion des angewandten Spektralapparats nicht untersucht werden konnte. Wellenlängen λ und Wellenzahlen ν der einzelnen, nach Rot abschattierten Bandenkanten sind in Tabelle 1 angegeben.

Die Genauigkeit der Resultate überschreitet nicht 2 Å. Ein Vergleich mit dem von Rosen untersuchten Fluoreszenzspektrum zeigt, daß auch in diesem Spektralbereich beide Spektren übereinstimmen: die Unterschiede betragen durchschnittlich 1 bis 2 Å und erreichen schlimmstenfalls 4 bis 5 Å. Diese Werte überschreiten noch nicht die Fehlergrenzen. Fünf schwache Absorptionsbanden findet man in Rosens Fluoreszenzspektrum nicht vor.

Die hier besprochenen Absorptionsbanden bilden die Fortsetzung des von Rosen untersuchten Seriensystems und lassen sich in das von ihm angegebene Kantenschema einordnen, die betreffende Einordnung zeigt

* Vgl. Tables annuelles de Constantes III, 1912.

Tabelle 1. Absorptionskanten im sichtbaren Gebiet.

λ	ν	λ	ν
4179 Å†	23921 cm^{-1}	4367 Å	22899 cm^{-1}
4192	23855	4373	22860
4204	23787	4393	22763
4214	23730	4408	22686
4226	23663	4440	22520
4235	23612	4463	22405
4248	23540	4480	22321
4254	23507	4513	22158
4262	23463	4532	22065
4273	23401	4556	21949
4293	23293	4586	21805
4306	23223	4610	21691
4325	23132	4638	21561
4336	23062		

Tabelle 2. Anstatt der Wellenlängen sind die entsprechenden Wellenzahlen der Bandenkanten angegeben. Die Horizontalreihen stellen die Serien n = const dar (gemeinsamer Anfangszustand n, verschiedene Endzustände n'), die Vertikalreihen dagegen die Serien n' = const (verschiedene Anfangszustände n, gemeinsamer Endzustand n'). Die ersten, ausgelassenen Horizontalreihen von $n = 0$ bis $n = 19$ bilden den kurzwelligen, von Rosen ausgemessenen Teil des Spektrums und sind in seiner Arbeit zu finden. Die mit Sternchen versehenen Zahlen sind Rosens Tabelle entnommen.

Tabelle 2.

Kantenschema der Absorptionsbanden im sichtbaren Gebiet.

n \ n'	0	$\Delta\nu$	1	$\Delta\nu$	2	$\Delta\nu$	3	$\Delta\nu$	4	$\Delta\nu$	5	$\Delta\nu$	6
10	23507	223	23730	268	23998*	223	24221*	221	24442*	227	24669*	230	24899*
$\Delta\nu$					386		366		385		378		371
11					23612	243	23855	202	24057*	234	24291*	237	24528*
$\Delta\nu$					389		392		394		370		375
12					23223	240	23463	200	23663	258	23921*	232	24153*
$\Delta\nu$					363		401		370		381		366
13					22860	202	23062	231	23293	247	23540	247	23787
$\Delta\nu$							376		394		408		386
14							22686	213	22899	233	23132	269	23401
$\Delta\nu$							365		379		369		
15							22321	199	22520	243	22763		
$\Delta\nu$							372		362		358		
16							21949	209	22158	247	22405		
$\Delta\nu$							388		353		340		
17							21561	244	21805	260	22065		
$\Delta\nu$											374		
18											21691		

† Diese Bandenkante ist Rosens Messungen entnommen.

Die Banden brechen nach langen Wellen nicht plötzlich bei $\lambda = 4638$ Å ab, man könnte gewiß durch entsprechende Druck- und Temperaturerhöhung weitere nach Rot erhalten, die betreffenden Untersuchungen sind jedoch nicht durchgeführt worden.

II. Das ultraviolette Absorptionsspektrum. Zur Untersuchung der Absorption des Se-Dampfes im Ultraviolett wurde anfänglich das oben beschriebene Absorptionsrohr verwendet. Als Lichtquelle diente dabei das Licht eines in Luft brennenden Magnesiumbandes, das ein kontinuierliches Spektrum bis ungefähr 2500 Å gibt, als Spektralapparat ein Quarzspektrograph, dessen Dispersion 16 Å/mm bei 3200 Å, 10 Å/mm bei 2800 Å und 5 Å/mm bei 2100 Å betrug.

Die ersten Versuche ergaben keine neuen Resultate. Bis zu einer Temperatur von ungefähr 360° C im Druckofen wurden keine Absorptions-

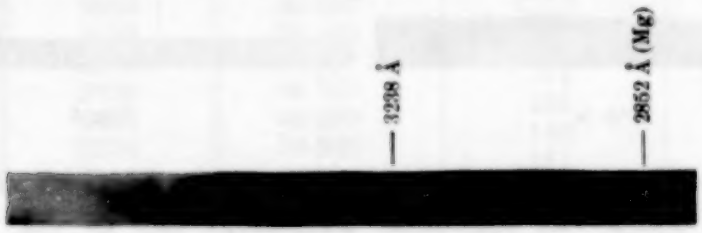


Fig. 1.

banden festgestellt, oberhalb 360° C erhielt man im auf verschiedene Temperaturen überhitzten Se-Dampf zuerst die Serie $n = 0$ von Rosen, die den kurzwelligsten Teil des Spektrums bildet und deren letztes Glied die schon erwähnte Bande 3238 Å ist (Fig. 1); dann bei weiterer Druckerhöhung die langwelligeren Serien. In manchen Banden der Serie $n = 0$ konnte man Rotationsstruktur feststellen, in anderen, besonders den letzten, ist diese Struktur nicht mehr erkennbar.

Zu weiteren Versuchen wurde, um mit kleinen Dampfdichten und großer Absorptionsschicht arbeiten zu können, ein Quarzrohr von 130 cm Länge angewendet. In das gründlich im Hochvakuum ausgeheizte Absorptionsrohr wurde die zu untersuchende Substanz wie vorher hineindestilliert. Als Lichtquelle diente eine eigens hergestellte Wasserstoffröhre* mit Wasserkühlung, welche bei einem Optimaldruck des Wasserstoffs von ungefähr 10 mm Hg und einem Entladungsstrom von ungefähr 200 mA ein intensives, ausgezeichnetes, bis zu den Grenzen der Quarzdurchlässigkeit reichendes, kontinuierliches Spektrum ergab.

* Genaueres darüber M. Moraczewska, C. R. Soc. Pol. de Phys. 1930. Im Erscheinen.

Bei Anwendung dieser Versuchsanordnung wurde bei Temperaturen von 200 bis über 400° C des gesättigten Se-Dampfes (das Absorptionsgefäß hatte kein Ansatzrohr, es konnte also nur gesättigter Dampf untersucht werden) das Auftreten von neuen, ebenfalls nach Rot abschattierten Banden festgestellt, welche man in zwei Gruppen zusammenfassen kann: die erste Gruppe A, Fig. 2 erstreckt sich von $\lambda = 3151$ bis 2758 Å, die zweite, B, Fig. 3, von $\lambda = 2295$ bis 2100 Å.

Wie man aus einem Vergleich der Fig. 1 und 2 ersieht, haben die Banden der Gruppe A ganz ähnliches Aussehen wie die Banden der Serie

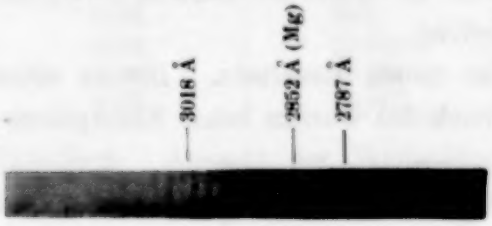


Fig. 2.

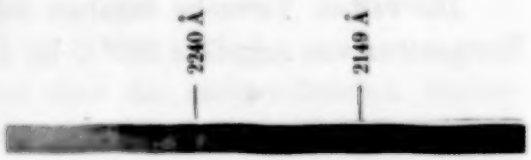


Fig. 3.

$n = 0$. Im allgemeinen ist jedoch diese Gruppe im Vergleich mit den bisher bekannten Banden viel schwächer ausgeprägt und es war nicht leicht, eine zum Ausmessen der Wellenlängen geeignete Platte zu erhalten. Bei der angewendeten Dispersion wurde in den Banden keine Rotationsstruktur bemerkt. Die Wellenlängen und Wellenzahlen der Bandenkanten gibt Tabelle 3 an. Die Genauigkeit übersteigt infolge des diffusen Charakters der Banden nicht 3 Å. Die Banden brechen nicht plötzlich bei $\lambda = 2758$ Å ab, schwache Anzeichen von Banden sind noch weiter nach kurzen Wellen sichtbar, konnten aber nicht ausgemessen werden.

Zwischen dem letzten Gliede der Serie $n = 0$ und der ersten Bande der Gruppe A liegt ein Intervall von 870 cm^{-1}. Auf den ersten Blick scheint es, als ob die besprochene Bandengruppe einfach die Fortsetzung von Rosens Serie $n = 0$ bilde, die also in der Mitte eine Lücke hätte. Nähere Untersuchung zeigt, daß diese Auffassung nicht durchführbar ist. Für die letzten Glieder der Serie $n = 0$ ist der Wert der Wellenzahldifferenz ($\Delta\, \nu$) für aufeinanderfolgende Banden schon auf 175 cm^{-1} gesunken, während er für die Anfangsglieder der Serie $n = 0$ und die anderen Serien im Sichtbaren (vgl. unsere Tabelle 2 und Kantenschema in Rosens Arbeit), sowie für die Gruppe A rund 230 bis 240 cm^{-1} beträgt. Dieser Unterschied überschreitet die Fehlergrenzen, denn der Maximalfehler der hier angegebenen Resultate kann zwar im besprochenen Spektralgebiet gegen 30 cm^{-1} betragen, dasselbe ist wohl für Rosens Messungen der Serie $n = 0$ richtig,

Tabelle 3.

n'	λ	$\nu = \frac{1}{\lambda}$	$\Delta\nu$	ν berechnet
0	3150 Å	31 746 cm^{-1}		31 705 cm^{-1}
			223 cm^{-1}	
1	3128	31 969		31 947
			216	
2	3107	32 185		32 188
			208	
3	3087	32 393		32 426
			244	
4	3064	32 637		32 661
			245	
5	3041	32 883		32 894
			246	
6	3018	33 129		33 125
			226	
7	2998	33 355		33 354
			213	
8	2979	33 568		33 579
			215	
9	2960	33 783		33 803
			219	
10	2941	34 002		34 024
			209	
11	2923	34 211		34 243
			200	
12	2906	34 411		34 459
			209	
13	2888	34 620		34 670
			223	
14	2870	34 843		34 880
			244	
15	2850	35 087		35 093
			223	
16	2832	35 310		35 300
			201	
17	2816	35 511		35 505
			216	
18	2799	35 727		35 706
			153	
19	2787	35 880		35 906
			149	
20	2774	36 049		36 100
			211	
21	2758	36 260		36 298

aber der mittlere Fehler ist viel kleiner, da doch die Resultate aus sehr vielen Messungen gemittelt sind.

Auch die Formel

$$\nu = 27\,307 + 247\,n' - 2{,}3\,n'^2,$$

durch welche Rosen die Bandenkanten der Serie $n = 0$ angenähert ausdrückt, läßt sich auf die Banden der Gruppe A nicht anwenden, d. h. wenn man für n' Zahlenwerte oberhalb 17 einsetzt ($n' = 17$ entspricht der Bande 3238 Å), so erhält man nicht die Glieder der hier besprochenen Bandengruppe.

Die Kurven $\nu = f(n)$, wo ν die Wellenzahlen der Bandenkanten und n beliebige aufeinanderfolgende ganze Zahlen bedeuten, weisen ebenfalls verschiedenen Verlauf für beide Serien auf (Fig. 4a, b). Die Kurve (a) für die kurzwelligere Gruppe kann nicht so verschoben werden, daß sie die Verlängerung der entsprechenden Kurve für die Serie $n = 0$ bildet.

Alle diese Gründe sprechen gegen die Auffassung der Gruppe A als Fortsetzung der Serie $n = 0$.

Es bleiben zwei Annahmen übrig: Entweder ist die Gruppe A als eine der Serie $n = 0$ analoge Serie in Rosens Serienschema zu deuten oder sie gehört einem ganz anderen System an.

Im ersten Falle würde die Gruppe A in einer Horizontalreihe über der Serie $n = 0$ zu stehen kommen, da ihr als der kurzwelligeren, also von einem tieferen Anfangszustand stammenden, eine kleinere Quantenzahl n als der Serie $n = 0$ zukommen muß. Die Numerierung in Rosens Serienschema müßte also um einige Einheiten verschoben werden, die Gruppe A bekäme die Nummer $n = 0$ (die Bandengruppe im fernen Ultraviolett kommt, wie weiter unten gezeigt werden wird, hier nicht in Betracht).

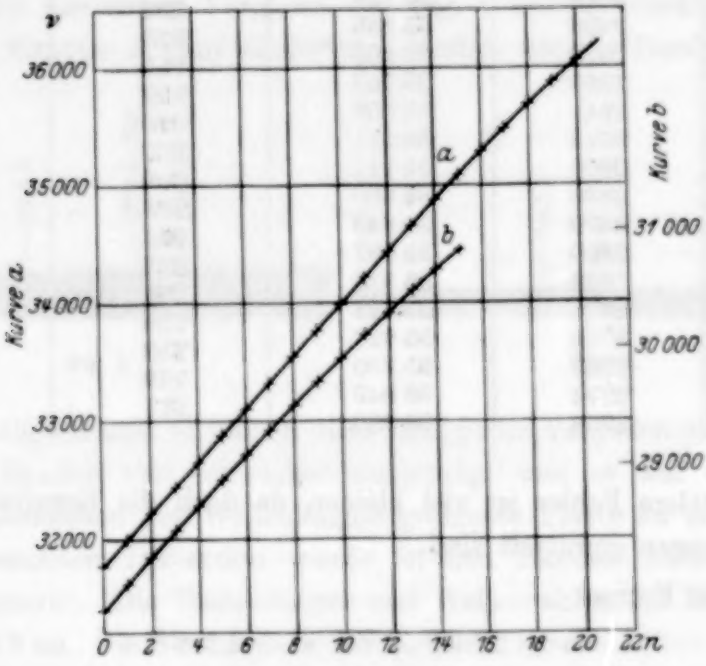


Fig. 4.

Wenn man jedoch die Verschiebung um ein oder zwei Quantenzahlen n vornimmt, so stößt man auf dieselben Schwierigkeiten wie bei der Auffassung der Gruppe A als Fortsetzung der Serie $n = 0$. Da die Gruppe A sehr weit nach kurzen Wellen hinausgeschoben ist, so würden im Falle eines Unterschiedes von einigen Quantenzahlen n die ersten Glieder der besprochenen Gruppe denselben Quantenzahlen n' wie die letzten Glieder der Serie $n = 0$ entsprechen, man bekäme also wieder zu große Differenzen der $\Delta\nu$-Werte für analoge Terme der beiden Serien. Damit für dieselben n'-Werte beide Serien innerhalb der Fehlergrenzen gleiches $\Delta\nu$ aufweisen, müßte das 19. Glied der Gruppe A über dem 16. Gliede der Serie $n = 0$ zu stehen kommen, weil in diesen Gliedern die merkliche Abnahme der $\Delta\nu$-Werte beginnt. Um diesen Forderungen gerecht zu werden, müßte aber, wenn der Gruppe A die Zahl $n = 0$ zugeschrieben wird, die Serie $n = 0$ von Rosen der Zahl $n = 15$ entsprechen und man erhielte zwischen

$n = 0$ und $n = 15$ einen Abstand von 14 Oszillationszuständen des unerregten Moleküls, aus denen keine Übergänge stattfinden, da sie im Absorptionsspektrum nicht repräsentiert sind. Außerdem muß man bedenken, daß bei einer Temperatur von 380° C, bei welcher im gesättigten Se-Dampf Rosens Serie $n = 0$ schon sehr deutlich ausgeprägt ist, sich schwerlich eine genügende Anzahl von Se_2-Molekülen im hohen Oszillationszustand $n = 15$ befinden kann.

Daraus folgt, daß die Banden der Gruppe A einen anderen Ursprung haben müssen und nicht mit Rosens Seriensystem in Verbindung gebracht werden können.

Die niedrigen Temperaturen, bei welchen diese Gruppe entsteht, könnten dafür sprechen, daß sie möglicherweise mehratomigen Se-Molekülen zuzuschreiben ist. Wahrscheinlicher ist es jedoch, hauptsächlich in Anbetracht der Ähnlichkeit dieser Banden mit den bisher bekannten Bandenserien, daß auch sie dem Se_2-Molekül entsprechen, aber einem anderen Elektronenzustand angehören.

Die Banden der Gruppe A lassen sich angenähert durch die Formel ausdrücken:

$$\nu = 31705 + 243{,}9\, n' - 1{,}2\, n'^2,$$

wobei der ersten Bande die Zahl $n' = 0$ zugeordnet wird. Die berechneten Werte sind in Tabelle 3, letzte Spalte, angegeben.

Die zweite, im fernen Ultraviolett gelegene Bandengruppe* (Fig. 3) wurde auf mit Transformatoröl sensibilisierten Platten erhalten. Die Banden haben sehr deutliche Kanten, dagegen konnte keine Rotationsstruktur festgestellt werden. Die Wellenlängen der Bandenkanten sind in der Tabelle 4 angegeben. Die Genauigkeit der Resultate beträgt 1 bis 2 Å für die mittleren Bandenkanten, für die ersten und letzten dagegen, die in der Tabelle mit Sternchen versehen sind, überschreitet sie nicht 3 Å, da die Banden sehr schwach sichtbar sind.

Die Bandenkanten lassen sich angenähert durch die Formel darstellen:

$$\nu = 43210 + 368\, n' - 0{,}2\, n'^2,$$

wobei der ersten ausmeßbaren Bande die Zahl $n' = 1$ zugeordnet ist. Die berechneten Werte siehe Tabelle 4, letzte Spalte.

Wie man aus Fig. 3 und Tabelle 4 ersieht, haben diese Banden einen ganz anderen Charakter wie die früher beschriebenen — die Wellenzahldifferenzen sind viel größer ($\Delta\nu = 360\ \mathrm{cm}^{-1}$ im Mittel), auch sind die Kanten viel deutlicher ausgeprägt. Die hohe Reinheit der angewendeten

* Vgl. Vorläufige Mitteilung in Bull. Acad. Polon., Februar 1930.

Tabelle 4.

n'	λ	$\nu = \frac{1}{\lambda}$	$\Delta\nu$	ν berechnet
1	2295* Å	43 573 cm^{-1}		43 578 cm^{-1}
			383	
2	2275*	43 956		43 945
			350	
3	2259*	44 306		44 312
			336	
4	2240	44 642		44 679
			362	
5	2222	45 004		45 045
			388	
6	2203	45 392		45 411
			364	
7	2185	45 766		45 776
			380	
8	2167	46 146		46 141
			387	
9	2149	46 533		46 508
			371	
10	2132	46 904		46 870
			354	
11	2116*	47 258		47 234
			327	
12	2099*	47 585		47 597

Substanz und der Apparatur spricht dafür, daß man es auch hier mit Se-Banden zu tun hat. Vielleicht gehören auch sie den Se_2-Molekülen an, entstehen aber bei einem anderen Elektronensprung wie das bisher bekannte Spektrum und die oben beschriebene Bandengruppe. Es ist jedoch auch möglich, daß die Träger dieses Spektrums mehratomige Moleküle sind. Diese Frage könnte jedoch nur durch weitere Untersuchungen über Intensitätsänderung der Banden bei Überhitzung bei konstanter Dichte (Änderung des Zahlenverhältnisses der mehratomigen zu den zweiatomigen Se-Molekülen) entschieden werden.

Es bleibt noch zu bemerken, daß die Intensität beider hier besprochener Bandengruppen im Vergleich zu denen des Seriensystems von Rosen sehr schwach ist. Das Maximum der Absorption fällt im Ultraviolett auf die mittleren und vorletzten Banden der Serie $n = 0$. Selbst wenn diese bei einer Temperatur von 400° C infolge starker Absorption schon merklich geschwächt sind, ist in der Bandengruppe A die Absorption noch schwach. Der scheinbare Übergang in kontinuierliche Absorption greift bei Druckerhöhung sehr rasch von den vorletzten Banden der Serie $n = 0$ auf das ganze ultraviolette Gebiet über, dies scheint aber nicht eine Folge der Absorptionsvergrößerung in den Gruppen A und B zu sein, sondern der Überlagerung der kontinuierlichen Absorption außerhalb der Seriengrenze der Serie $n = 0$.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. S. Pieńkowski für seine wertvollen Ratschläge und das Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Warschau, Institut der Experimentalphysik der Universität.

Relativistische Mechanik in der Fermi-Diracschen Statistik und die magnetische Suszeptibilität der Gase bei hohen Temperaturen.

Von **K. Basu** in Dacca (Indien).

(Eingegangen am 16. März 1930.)

Ausgehend von der Fermi-Diracschen Statistik wird vermittelst der Fowlerschen Methode der Gewichtsfaktor auf Grund der Schrödingerschen Gleichung, der klassischen Auffassung und der Relativitätskorrektion abgeleitet. Die Energie- und Entropiewerte werden vermittelst Hankelscher Funktionen berechnet. Es wird die Abweichung vom Sackur-Tetrodeschen Ausdruck für die Entropie aufgezeigt und eine Ableitung der Form der magnetischen Suszeptibilität der Gase bei hohen Temperaturen gegeben, wie sie im Innern der Sterne vorkommen.

1. Skizzierung der Fowlerschen Methode. Die von Darwin und Fowler* gegebene allgemeine Methode der komplexen Integration in der statistischen Mechanik setzt uns nicht nur in den Stand, die klassische Form der Statistik abzuleiten, sondern auch die neue Fermi-Diracsche Statistik, die auf einer Verallgemeinerung des Paulischen Verbotes beruht. Vor kurzem hat Fowler Gesamtheiten idealer Systeme, wie etwa Moleküle jeder Art, d. h. Gase, Kristalle und Strahlung, klassisch, also thermodynamisch behandelt, indem er gleichzeitig die Energiewerte der Gesamtheit als Eigenwerte der Schrödingergleichung des Systems erkannte.

Die Fowlersche Methode** ist im wesentlichen die folgende: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_i, \ldots$ mögen die diskreten Eigenwerte sein, deren irgendeines der unabhängigen Systeme (ein Molekül oder Atom) fähig ist, so daß sie die stationären Zustände des Systems bestimmen, von dem a priori angenommen wird, daß es nicht entartet ist. Jeder herausgegriffene Eigenwert ε_i möge durch gewisse Quantenzahlen $r, s, t, \ldots$ so dargestellt werden, daß $\varepsilon_i = \varepsilon_i (r, s, t \ldots)$ ist und dies eine bestimmte Reihe von Eigenwerten bildet. Der Gesamtzustand ist durch die Anzahl der Systeme in den verschiedenen Quantenzuständen $(n_1, n_2, n_3, \ldots n_i, \ldots)$ gegeben und alle möglichen Komplexionen müssen zu irgendeinem der Verteilungssysteme $(n_1, n_2, n_3, \ldots n_i \ldots)$ gehören. Wenn dann $C (n_1, n_2, n_3, \ldots n_i, \ldots)$ die Zahl der Komplexionen für jede solche Verteilung $(n_1, n_2, n_3, \ldots n_i, \ldots)$

* C. G. Darwin und R. H. Fowler, Phil. Mag. **44**, 450, 1922ff.
** R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 432, 1927.

ist, so können die möglichen Komplexionen aus dem gesamten System $(n_1, n_2, n_3, \ldots n_i, \ldots) \cdot C\,(n_1, n_2, n_3, \ldots n_i, \ldots)$ erhalten werden, das den Bedingungen

$$\sum n_i = N, \quad \sum n_i \varepsilon_i = E$$

unterworfen ist, wo N die Zahl der Systeme und E die Gesamtenergie der Gesamtheit bedeutet. Wir wollen kurz $\prod_{i=1}^{\infty} \gamma\,(n)$ an Stelle von $C\,(n_1, n_2, n_3, \ldots n_i, \ldots)$ schreiben.

Fowler nimmt nun an, daß in jedem Falle alle n_i außer einer endlichen Anzahl verschwinden. In der Tat gilt in allen drei Statistiken (Fermi-Dirac, Bose-Einstein, klassisch)

$$\gamma\,(0) = \gamma\,(1) = 1, \quad \gamma\,(n_i) = 0.$$

Die Zustandssumme (Gesamtzahl aller möglichen Komplexionen) ist durch das Kurvenintegral

$$C = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dx}{x^{E+1}} \left(\prod_{i=1}^{\infty} f\,(x z^{\varepsilon_i}) \right)$$

gegeben, wo wir $f\,(x z^{\varepsilon_i})$ für $\sum_{i=1}^{\infty} \gamma\,(n)\, x^i z^{i \varepsilon_i}$ geschrieben haben. Das Integral muß einmal entgegengesetzt dem Uhrzeigersinn längs irgendeiner einfachen geschlossenen Kurve um den Ursprung innerhalb des Kreises des Konvergenzradius ϑ $(\mathrm{mod}\, z = \vartheta)$ genommen werden. Die Auswertung von N und E läßt sich asymptotisch nach der Methode des „steilsten Abfalls“* (Debyesche Sattelpunktsmethode) durchführen. Die Endergebnisse lauten:

$$\bar{n}_i = \mu \frac{\partial}{\partial \mu} \log \{f\,(\mu\, \vartheta^{\varepsilon_i})\},$$

$$\overline{N} = \mu \frac{\partial}{\partial \mu} \log \left\{ \prod_{i=1}^{\infty} f\,(\mu\, \vartheta^{\varepsilon_i}) \right\},$$

$$\overline{E} = \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \log \left\{ \prod_{i=1}^{\infty} f\,(\mu\, \vartheta^{\varepsilon_i}) \right\},$$

$$\psi = k \left(- \overline{N} \log \mu + \log \left\{ \prod_{i=1}^{\infty} f\,(\mu\, \vartheta^{\varepsilon_i}) \right\} \right),$$

* C. G. Darwin und R. H. Fowler, l. c.

wo n_i, $\overline{N}$ und E die Mittelwerte bedeuten, ψ die Gibbssche Funktion ($=-F/T$) und $\vartheta = e^{-1/kT}$ (k = Boltzmannsche Konstante). Diese müssen für die Zustandsgleichung berechnet werden.

2. Fermi-Diracsche Statistik. Fallen einige der Schrödingerschen Eigenwerte (ε_i) zusammen, d. h. ist g_i die maximale Anzahl von Eigenwerten, in die ε_i zerlegt werden kann, so ist bekanntlich g_i das Gewicht des entarteten Zustandes (i); im älteren Sinne deutet das darauf hin, daß es g_i-Zellen mit dem Energiebereich E_i bis $E_i + dE_i$ gibt. Die Verteilungsfunktion wird in diesem Falle die Form $\prod_{i=1}^{\infty} \{f(x z^{\varepsilon_i})\}^{g_i}$ haben. Da der Logarithmus der Verteilungsfunktion, der bei dieser Methode im wesentlichen in Betracht kommt,

$$\log\left(\prod_{i=1}^{\infty} \{f(x z^{\varepsilon_i})\}^{g_i}\right)$$

oder

$$\sum_{i=1}^{\infty} g_i \log \{f(x z^{\varepsilon_i})\}$$

lautet, so läßt er sich angesichts des Umstandes, daß

$$f(x z^{\varepsilon_i}) = \sum_{n=1}^{\infty} \gamma(n)\, x^n \cdot z^{n\varepsilon_n}$$

ist, in Potenzen von μ in der Form

$$\sum_{j=1}^{\infty} \alpha(j)\, \mu^j \left(\sum g_i\, \vartheta^{j\varepsilon_i}\right)$$

entwickeln.

Da in der ursprünglichen Fermischen Theorie höchstens eine Komplexion mit der Energie Null ($\varepsilon_0 = 0$) vorhanden ist, so ist $\gamma(0) = 1$. Daher ist

$$f(x z^{\varepsilon_i}) = \gamma(0)\, x^0\, z^{\varepsilon_0} + \gamma(1)\, x z^{\varepsilon_i} = 1 + \gamma(1)\, x z^{\varepsilon_i} = 1 + \mu\, \vartheta^{\varepsilon_i}$$

für eine einzelne Reihe identischer Systeme, die alle die Energie ε_i haben. Daher gilt

$$\bar{n}_i = \mu \frac{\partial}{\partial \mu} \log \{f(\mu\, \vartheta^{\varepsilon_i})^{g_i}\} = g_i \cdot \frac{\mu\, e^{-\varepsilon_i/kT}}{1 + \mu\, e^{-\varepsilon_i/kT}} = \frac{g_i}{1 + 1/\mu \cdot e^{\varepsilon_i/kT}},$$

was mit Fermi-Dirac übereinstimmt.

3. Berechnung der Gewichtsfaktoren. Beim Aufzählen der Komplexionen eines Systems von Teilchen mit gleicher Energie müssen

wir insofern eine Verschiedenheit beachten, als die Richtungen dieser Teilchen im allgemeinen verschieden sind. Wir wollen ohne Beschränkung der Allgemeinheit einen rechteckigen Raum mit den Kanten 2α, 2β, 2γ betrachten und die Translationsenergie ε' eines jeden Teilchens als Summe von ε'_x, ε'_y, ε'_z auffassen. Fowler betrachtete ein festes Kraftfeld F, das jedes dieser Teilchen beherrscht, als einen notwendigen Faktor für die das Gas umschließende Hülle, und die Art des Feldes beeinflußt das statistische Ergebnis nicht wie im Fermischen Falle. Die Schrödingersche Gleichung* für ein bewegtes Teilchen läßt sich, wenn man die Veränderlichkeit der Masse mit der Geschwindigkeit berücksichtigt, folgendermaßen schreiben:

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2}{h^2 c^2}\left[(E - F)^2 - m_0^2 c^4\right]\psi = 0.$$

Hier stellt F das lokale Grenzfeld der Wände dar, und es müssen die Bedingungen $F = 0$ (innen) und $F = \infty$ (außen) erfüllt sein. Man sieht leicht, daß die Lösungen der Gleichung für ψ, die der Bedingung gehorchen müssen, daß $\psi = 0$ längs der Wände ist und die außen nichts beitragen (was aus der Verteilung der Teilchen innen folgt), die Form haben müssen:

$$\psi = \sum_r \sum_s \sum_t A_{rst} \sin\frac{r\pi x}{\alpha} \sin\frac{s\pi y}{\beta} \sin\frac{t\pi z}{\gamma} \qquad \begin{pmatrix} 0 \leqq r \leqq \infty \\ 0 \leqq s \leqq \infty \\ 0 \leqq t \leqq \infty \end{pmatrix},$$

so daß

$$E_{rst}^2 - m_0^2 c^4 = \frac{h^2 c^2}{4}\left(\frac{r^2}{\alpha^2} + \frac{s^2}{\beta^2} + \frac{t^2}{\gamma^2}\right).$$

Um nun die Zahl der Wellen zu finden, die zum obigen Energiewert gehören, können wir uns mit Jeans** verschiedene Werte von r, s und t in einem dreidimensionalen Kontinuum mit den rechtwinkligen Koordinaten ξ, η und ζ dargestellt denken. Dann wird von den verschiedenen Systemen ganzer Werte (r, s, t) in diesem Raume pro Volumeneinheit eines vorkommen. Daher wird die Anzahl Wertesysteme, für die E_{rst} kleiner ist als ein vorgegebener Wert, etwa E_t, gleich der Anzahl Punkte in diesem Raume mit den (ganzzahligen) Koordinaten (r, s, t) sein, so daß

$$\frac{r^2}{\frac{4\alpha^2}{h^2 c^2}} + \frac{s^2}{\frac{4\beta^2}{h^2 c^2}} + \frac{t^2}{\frac{4\gamma^2}{h^2 c^2}} \leqq E_t^2 - m_0^2 c^4$$

* L. de Broglie, Journ. de phys. et le Radium **7**, 955, 1926.
** J. H. Jeans, Dynamical Theory of Gases, 1923.

ist und die Zahl der Punkte, d. h. Wellen, die zur Energie $(E_i - m_0 c^2)$ gehören, wird in dem Ellipsoid

$$\frac{\xi^2}{\frac{4\alpha^2}{h^2 c^2}} + \frac{\eta^2}{\frac{4\beta^2}{h^2 c^2}} + \frac{\zeta^2}{\frac{4\gamma^2}{h^2 c^2}} = E_i^2 - m_0^2 c^4$$

liegen. Das Volumen dieses Ellipsoids ist

$$\frac{4\pi V}{3 h^3 c^3} (E_i^2 - m_0^2 c^4)^{3/2}$$

(V = Volumen des Gases). Die Zahl der Wellen, für die $E_i - m_0 c^2$ im Bereich $E_i - m_0 c^2$ bis $E_i + dE_i - m_0 c^2$ liegt, erhält man durch Differenzieren. Damit wird

$$g_i = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} (E_i^2 - m_0^2 c^4)^{1/2} E_i \, dE_i.$$

Dirac* hat einen analogen Weg zur Berechnung dieser Zahl angegeben, ber die Bosesche** Methode führt schneller zum Ziele.

4. Berechnung von Energie und Entropie.

$$\overline{N} = \sum N_i g_i = \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \sum_i \frac{(E_i^2 - m_0^2 c^4)^{1/2} E_i \, dE_i}{1 + 1/\mu \cdot e^{E_i/kT}}$$

$$= \frac{2\pi V}{c^3 h^3} \int_{m_0 c^2}^{\infty} \frac{(E_i^2 - m_0^2 c^4)^{1/2} E_i \, dE_i}{1 + 1/\mu \cdot e^{E_i/kT}}.$$

$$\overline{E} = \sum N_i E_i = \sum \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} g_i \log (1 + \mu \, \vartheta^{E_i})$$

$$= \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \sum_i \frac{(E_i^2 - m_0^2 c^4)^{1/2} E_i^2 \, dE_i}{1 + 1/\mu \cdot e^{E_i/kT}} = \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \int_{m_0 c^2}^{\infty} \frac{(E_i^2 - m_0^2 c^4)^{1/2} E_i^2 dE_i}{1 + 1/\mu \cdot e^{E_i/kT}}.$$

$\psi = -F/T$ (F = freie Energie $= E - N m_0 c^2 - TS$, S = Entropie).

$$= k[-\overline{N} \log \mu + \sum_i g_i \log \{1 + \mu e^{-E_i/kT}\}]$$

$$= -k \overline{N} \log \mu + k \int_{m_0 c^2}^{\infty} \frac{4\pi V}{c^3 h^3} (E_i^2 - m_0^2 c^4)^{1/2} E_i \, dE_i \log (1 + \mu e^{-E_i/kT}).$$

$$S = \frac{E - N m_0 c^2}{T} + \psi \quad \text{(siehe oben)}.$$

---

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 661, 1926.
** S. N. Bose, ZS. f. Phys. **27**, 384, 1924.

Diese Ausdrücke führen zur Bestimmung des Druckes usf. Es ist nicht schwer, μ mit $e^{-\alpha}$ früherer Methoden zu identifizieren, in denen α als ein multiplikativer Faktor gebraucht wurde. Wir werden den Fall $\mu \ll 1$ betrachten, da in der Natur für gewöhnliche gasförmige Systeme μ immer sehr klein ist. Dies ist der Grund, warum Fowler (l. c.) alle höheren Potenzen von μ in der charakteristischen Zustandsfunktion (f) vernachlässigt hat. Der von ihm gegebene physikalische Grund ist der, daß die Zahl der Zellen im Phasenraum, oder eher die Zahl der „Freiheitsgrade" oder, wenn ich so sagen darf, die Zahl der mit den Teilchen verbundenen Wellen sehr groß ist gegen die Zahl der Teilchen. Dies widerspricht, soviel ich sehe, der Diracschen* Feststellung nicht — mit jeder Welle kann nicht mehr als ein Molekül verbunden sein. In der relativistischen statistischen Mechanik hat es kein Interesse, komprimierte oder „entartete" Gaszustände zu betrachten. In der gewöhnlichen Mechanik ist der Fall von Fermi** selbst und von Dirac*, Sommerfeld*** und anderen untersucht worden.

5. Auswertung der Integrale. Nach Jüttner**** können wir durch die Substitution $E_\iota/m_0c^2\,(<1) = \cos h\,\zeta$ die folgenden Integrale auswerten:

$$\mathrm{I} = \int_{m_0 c^2}^{\infty} \frac{(E_\iota^2 - m_0^2 c^4)^{1/2}\, E_\iota\, d E_\iota}{1 + 1/\mu \cdot e^{E_\iota/k T}}; \qquad \mathrm{II} = \int_{m_0 c^2}^{\infty} \frac{(E_\iota^2 - m_0^2 c^4)^{1/2}\, E_\iota^2\, d E_\iota}{1 + 1/\mu \cdot e^{E_\iota/k T}},$$

$$\mathrm{III} = \int_{m_0 c^2}^{\infty} (E_\iota^2 - m_0^2 c^4)^{1/2} \log (1 + \mu e^{-E_\iota/k T})\, E_\iota\, d E_\iota.$$

Die Ergebnisse sind:

$$N = \frac{2\pi^2 m_0^3 c^3 V}{h^3}\left[\frac{\mu}{\Theta}\left(-\iota H_2^{(1)}(\iota\Theta)\right) - \frac{\mu^2}{2\Theta}\left(-\iota H_2^{(1)}(2\iota\Theta)\right) + \cdots\right],$$

$$E = \frac{2\pi^2 m_0^4 c^5 V}{h^5}\left[\mu \frac{d}{d\Theta}\left(\frac{\iota H_2^{(1)}(\iota\Theta)}{\Theta}\right) - \mu^2 \frac{d}{d(2\Theta)}\left(\frac{\iota H_2^{(1)}(2\iota\Theta)}{2\Theta}\right) + \cdots\right],$$

$$S = \frac{E - N m_0 c^2}{T} - kN\log\mu + k\frac{2\pi^2 m_0^3 c^3 V}{h^3}\left[\mu\left(\frac{-\iota H_2^{(1)}(\iota\Theta)}{\Theta}\right)\right.$$

$$\left. - \frac{\mu^2}{2}\left(\frac{-\iota H_2^{(1)}(2\iota\Theta)}{2\Theta}\right) + \cdots\right],$$

---

* P. A. M. Dirac, l. c.

** C. Fermi, ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926.

*** A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 43, 1928.

**** F. Jüttner, ZS. f. Phys. **47**, 542, 1928; Ann. d. Phys. **34**, 856; **35**, 145, 1911.

wo $H_2^{(1)}$ die zu $H_1^{(1)}$ konjugierte Hankelsche Funktion für imaginäres Argument ist (das Argument ist hier $\Theta = m_0 c^2/kT$, ein sehr großer Wert, so daß eine sehr hohe Temperatur, wie im Innern der Sterne, betrachtet werden muß). Da $\Theta \gg 1$, müssen wir den asymptotischen Wert dieser Funktionen nehmen. Die Tabellen von Jahnke und Emde* liefern:

$$\iota^{n+1} H_n^{(1)}(\iota\Theta) \sim \frac{e^{-\Theta}}{\sqrt{\frac{1}{2}\pi\Theta}} S_n(2\Theta)$$

mit

$$S_n(x) = 1 + \frac{4n^2-1}{1!\,4x} + \frac{(4n^2-1)(4n^2-9)}{2!\,(4x)^2} + \cdots$$

oder

$$-\iota H_2^{(1)}(\iota\Theta) \sim \frac{e^{-\Theta}}{\sqrt{\frac{1}{2}\pi\Theta}} \left\{1 + \frac{15}{8\Theta} + \frac{105}{128\Theta^2} + \cdots\right\}.$$

Als eine erste Näherung

$$N = \frac{2\pi^2 m_0^3 c^3 V}{h^3} \cdot \frac{\mu}{\Theta} \cdot \frac{e^{-\Theta}}{\sqrt{\frac{1}{2}\pi\Theta}} = \frac{(2\pi m_0 kT)^{3/2} V\mu}{h^3}$$

$$\text{oder } \frac{1}{\mu} = \frac{V}{Nh^3}(2\pi m_0 kT)^{3/2}.$$

Als eine zweite Näherung

$$N = \frac{(2\pi m_0 kT)^{3/2} V\mu}{T}\left[1 + \frac{15}{8}\frac{kT}{m_0 c^2} + \frac{105}{128}\frac{k^2T^2}{m_0^2 c^4}\right]$$

oder

$$\frac{1}{\mu} = \frac{(2\pi m_0 kT)^{3/2} V}{Nh^3} \text{ [dieselbe Klammer]}$$

und

$$E = \frac{(2\pi m_0 kT)^{3/2} V}{h^3} \cdot m_0 c^2 \mu\left(1 + \frac{27}{8}\frac{kT}{m_0 c^2} + \frac{225}{64}\frac{k^2T^2}{m_0^2 c^4}\right)$$

Daraus folgt

$$E/N = m_0 c^2\left(1 + \frac{3}{2}\frac{kT}{m_0 c^2} + \frac{185}{128}\frac{k^2T^2}{m_0^2 c^4}\right)$$

und

$$S = kN \log\left\{\frac{e^{5/2} V}{Nh^3}(2\pi m_0 kT)^{3/2} \cdot e^{\gamma_0}\right\}$$

mit

$$\gamma_0 = \frac{185}{128}\frac{kT}{m_0 c^2}$$

---

* E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln, 1909.

Dies weicht von der Planckschen Formel oder der Sackur-Tetrodeschen Form dadurch ab, daß in der Klammer der Faktor e^{γ_0} steht.

6. Magnetische Suszeptibilität. Ein Ausdruck für die magnetische Suszeptibilität für hohe Temperaturen läßt sich auf Grund der Paulischen modifizierten Formel* ableiten. So gilt

$$M_H = \frac{H}{RT} \cdot N^2 g^2 \square^2 \frac{j(j+1)}{3},$$

wo M_H die Komponente des magnetischen Moments pro Mol des Gases ist, die dem induzierenden Feld parallel ist,

$$\square = eh/4\pi m_0 c,$$

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + r(r+1) - k(k+1)}{2j(j+1)} \quad \text{(Landéscher Aufspaltungsfaktor).}$$

Ist χ der Wert von M_H für die Feldstärke Eins, so gilt

$$\chi T = \frac{N^2 g^2}{R} \square^2 \frac{j(j+1)}{3}.$$

Pauli** hat das Curiesche Gesetz für tiefe Temperaturen auf Grund der Fermischen Statistik schon verifiziert und die Suszeptibilität χ_0 am absoluten Nullpunkt gefunden. Da unser Fall auf hohe Temperaturen beschränkt bleibt, so können wir eine Extrapolation des Curieschen Gesetzes in der Form $\chi T = \text{const}$ benutzen.

Ist ε_m die magnetische Energie der Atome in einem Felde der (kleinen) Intensität H, so ist $\varepsilon_m = -mg \square H$. Die möglichen Werte für m sind $j, j-1, j-2, \ldots, -(j-1), -j$, wo m die magnetische (beim Zeemaneffekt benutzte) Quantenzahl ist, die den Drehimpuls des Atoms um $\vec{H}$ beschreibt. Dann ist

$$\sum_{m=-j}^{+j} \varepsilon_m = 0, \quad \sum_{m=-j}^{+j} (\varepsilon_m)^2 = \sum_{-j}^{+j} m^2 g^2 \square^2 H^2$$

$$= g^2 \square^2 H^2 [j^2 + (j-1)^2 + \cdots + (j-1)^2 + j^2]$$

$$= \tfrac{1}{3} g^2 \square^2 H^2 \cdot j(j+1)(2j+1) = (2j+1) \cdot \tfrac{1}{3} \mu_0^2 H^2$$

$$(\mu_0 = \sqrt{j(j+1)} \cdot g \square),$$

und aus

$$N_i = \frac{g_i}{1 + 1/\mu \cdot e^{-E_i/kT}}$$

---

* W. Pauli, ZS. f. Phys. **21**, 615, 1920.
** W. Pauli, ZS. f. Phys. **41**, 81, 1927.

wird jetzt

$$N_i = \frac{g_i}{1 + 1/\mu \cdot e^{\frac{-E_i + \varepsilon_m}{kT}}}.$$

Natürlich müßte g_i veränderlich sein. Da aber das Feld nur eine sehr kleine Intensität hat, können wir annehmen, daß die Wirkung des Feldes adiabatisch erfolgt (im Ehrenfestschen Sinne), so daß das Volumen der Elementarzelle keine Verzerrung erfährt (d. h. die Invarianz von $\iint dp\,dq = h$ bleibt erhalten) und die Schwingungsformen der ψ-Wellen ihren ursprünglichen Charakter beibehalten. Daher gilt

$$N = \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \int_{m_0 c^2}^{\infty} \frac{(E_i^2 - m_0^2 c^4)^{1/2} E_i\, dE_i}{1 + 1/\mu \cdot e^{-(E_i + \varepsilon_m)/kT}} = \frac{4\pi V}{c^3 h^3} \int_{m_0 c^2}^{\infty} \frac{(E_i^2 - m_0^2 c^4)^{1/2} E_i\, dE_i}{1 + 1/\mu' \cdot e^{-E_i/kT}}$$

$$(\mu' = \mu e^{\varepsilon_m/kT}),$$

$$= \frac{2\pi^2 m_0^3 c^3 V}{h^3}\left[\frac{\mu'}{\Theta}\left(-\iota H_{\frac{3}{2}}^{(1)}(\iota\Theta)\right) - \frac{\mu'^2}{2\Theta}\left(-\iota H_{\frac{3}{2}}^{(1)}(2\iota\Theta)\right) + \cdots\right]$$

$$= \frac{(2\pi m_0 kT)^{3/2} V}{h^3}\left[\mu' S_2(2\Theta) - \frac{\mu'^2}{2^{3/2}} S_2(4\Theta) + \frac{\mu'^3}{3^{3/2}} S_2(6\Theta) - \cdots\right] \quad (1)$$

und

$$\sum_{-j}^{+j} N\varepsilon_m = \frac{(2\pi m_0 kT)^{3/2} V}{h^3}\left[S_2(2\Theta)\sum_{-j}^{+j}\varepsilon_m \mu' - \frac{S_2(4\Theta)}{2^{3/2}}\sum_{-j}^{+j}\varepsilon_m \mu'^2 + \cdots\right]$$

$$= \frac{(2\pi m_0 kT)^{3/2} V}{h^3}\left[\mu S_2(2\Theta)\sum_{-j}^{+j}\varepsilon_m\left(1 + \frac{\varepsilon_m}{kT}\right) - \frac{\mu^2}{2^{3/2}} S_2(4\Theta)\sum_{-j}^{+j}\varepsilon_m\left(1 + \frac{2\varepsilon_m}{kT}\right) + \cdots\right]$$

$$= \frac{(2\pi m_0 kT)^{3/2} V}{h^3}\left[\left\{\mu S_2(2\Theta) - \frac{\mu^2}{2^{3/2}} S_2(4\Theta) + \cdots\right\}\sum_{-j}^{+j}\varepsilon_m + \frac{1}{kT}\left\{\mu S_2(2\Theta) - \frac{2\mu^2}{2^{3/2}} S_2(4\Theta) + \cdots\right\}\sum_{-j}^{+j}\varepsilon_m^2\right]$$

unter Vernachlässigung höherer Glieder von ε_m mit H^3, H^4, ... Das ist

$$= \frac{(2\pi m_0 kT)^{3/2} V}{h^3}\frac{1}{kT}\left(\mu S_2(2\Theta) - \frac{\mu^2}{2^{1/2}} S_2(4\Theta) + \cdots\right)\frac{1}{3} G\mu_0^2 H^2 \text{ mit } G = 2j + 1. \quad (2)$$

Die Suszeptibilität χ pro Mol ergibt sich daher durch Division von (2) durch (1) nach Vereinfachung zu

$$\frac{G\mu_0^2 H}{3kT}\left[1 - \frac{N}{V}\frac{h^3}{(4\pi m_0 kT)^{3/2}}\left(1 - \frac{15}{16}\frac{kT}{m_0 c^2}\right)\right].$$

Wird mit n die Dichte pro Volumeneinheit des Gases bezeichnet, so ist χ für die Feldstärke Eins

$$\chi = \frac{G\mu_0^2}{3kT}\left[1 - \frac{nh^3}{(4\pi m_0 kT)^{3/2}}\left(1 - \frac{15}{16}\frac{kT}{m_0 c^2}\right)\right].$$

Es besteht eine offensichtliche Analogie zur klassischen Formel von Langevin, aber in das zweite Glied der Langevinschen Formel geht H^3 ein.

Herrn Prof. M. N. Saha schulde ich meinen besten Dank für die Erleichterungen aller Art, die er mir bei dieser Arbeit gewährt hat.

Dacca, Universität, 15. Februar 1930.

Berichtigung.

Von **F. I. G. Rawlins** in Cambridge (England).

(Eingegangen am 27. März 1930.)

In meine „Bemerkung über zwei Theoreme bei der Gasentartung"* hat sich in Teil II leider ein Rechenfehler eingeschlichen. Ich fand dort für die partielle Ableitung der Enthalpie H nach der Entropie S bei konstantem Druck den Wert

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T\left(1 + \frac{2}{3}\alpha\right),$$

wo α eine Abkürzung ist, die in der Bennewitzschen Zustandsgleichung vorkommt. Dies Resultat ist unrichtig. Es gilt vielmehr, wie man sich leicht überzeugt, ganz allgemein und unabhängig von jeder Zustandsgleichung:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T.$$

Cambridge, im März 1930.

* ZS. f. Phys. **58**, 830, 1929.

Berichtigung

zu der Arbeit: Neue universelle Aufnahmekammer für Strukturuntersuchungen*.

Von Carl Leiss.

Zeile 10 ließ $^3/_4$ mm statt $^3/_4{}^0$.

* ZS. f. Phys. **61**, 663, 1930.

Über den Starkeffekt dritter Ordnung bei den Serienlinien $H\beta$ und $H\gamma$ des Wasserstoffs.

Von **R. Gebauer** und **H. Rausch v. Traubenberg** in Prag.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1930.)

Es wurde der Starkeffekt an der Balmerserie des Wasserstoffs in Feldern bis 947600 Volt/cm beobachtet und ausgemessen. Dabei ergab sich auch für die Glieder dritter Ordnung eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Schrödingerschen Theorie.

Es gelang uns kürzlich, sehr hohe Feldstärken bis 1,2 Millionen Volt/cm zu erreichen, und den Starkeffekt an H-Kanalstrahlen in diesen Feldern zu beobachten*. Neben bemerkenswerten Intensitätsanomalien, über die auch an anderer Stelle** berichtet worden ist, wollen wir in dieser Arbeit hauptsächlich den funktionellen Zusammenhang zwischen Frequenzänderung und Feldstärke näher behandeln.

Theoretisch läßt sich die Frequenzänderung $\Delta\nu$ einer Feinkomponente der Balmerlinien durch eine Potenzreihe darstellen, von der bisher nur die ersten drei Koeffizienten, sowohl nach der alten Quantentheorie als auch nach der Wellenmechanik berechnet wurden. Die Wellenmechanik ergibt für $\Delta\nu$ folgenden Ausdruck***:

$$\Delta_\nu = \pm[Al(m-n)]F - [Bl^4\{17l^2 - 3(m-n)^2 - 9s^2 + 18s + 10\}]F^2 \pm [Cl^7(m-n)\{23l^2 - (m-n)^2 + 11s^2 - 22s + 50\}]F^3; \qquad \text{(I)}$$

dabei bedeutet $l = m + n + s$ und

$$A = \frac{3h}{8\pi^2 mec\,(300)} = 6{,}439 \cdot 10^{-5},$$

$$B = \frac{h^5}{2^{10}\pi^6 m^3 e^6 c\,(300)^2} = 5{,}2995 \cdot 10^{-16},$$

$$C = \frac{3h^9}{2^{15}\cdot\pi^{10}\cdot m^5 e^{11} c\,(300)^3} = 1{,}568 \cdot 10^{-25}.$$

F bedeutet die Feldstärke in Volt/cm.

---

* H. Rausch von Traubenberg und R. Gebauer, Die Naturwissensch. **18**, 132—133, 1930.

** H. Rausch von Traubenberg, R. Gebauer und G. Lewin, ebenda **18**, 417—418, 1930.

*** Literatur siehe H. Rausch von Traubenberg und R. Gebauer, ZS. f. Phys. 54, 307, 1929.

Der Ausdruck (I) nimmt vereinfacht die Gestalt (II) an:

$$\Delta\nu = \pm aF - bF^2 \pm cF^3. \qquad \text{(II)}$$

Von R. Ishida und S. Hiyama* sind die Konstanten a, b und c für $F = 1$ Million Volt/cm für die Komponenten der Serienlinien $H\alpha$, $H\beta$ und $H\gamma$ nach der alten und nach der neuen Quantentheorie berechnet und tabuliert worden. Da diese Arbeit schwer zugänglich ist, möchten wir die Tabelle hier zum Abdruck bringen.

Tabelle 1.

	Pol.	Kombination	a	b		c	
				neu	alt	neu	alt
$H\alpha$	p	(111)(011) $\Delta=2$	128,78	6,715	5,707	0,003	0,002
$H\alpha$	p	(102)(002) $\Delta=3$	193,17	6,207	4,622	0,088	0,086
$H\alpha$	p	(201)(101) $\Delta=4$	257,56	6,309	5,395	0,164	0,145
$H\alpha$	s	(003)(002) $\Delta=0$	0	5,177	2,819	0	0
$H\alpha$	s	(111)(002) $\Delta=0$	0	6,705	5,707	0	0
$H\alpha$	s	(102)(101) $\Delta=1$	64,39	6,156	4,419	0,085	0,083
$H\beta$	p	(211)(011) $\Delta=6$	386,34	38,36	34,80	1,045	0,97
$H\beta$	p	(202)(002) $\Delta=8$	515,12	35,97	30,12	2,125	2,11
$H\beta$	p	(301)(101) $\Delta=10$	643,90	35,10	31,54	3,065	2,855
$H\beta$	s	(112)(011) $\Delta=2$	128,78	37,54	31,54	0,003	0,002
$H\beta$	s	(103)(002) $\Delta=4$	257,56	33,53	25,23	1,155	1,20
$H\beta$	s	(211)(002) $\Delta=4$	257,56	38,41	35,00	1,042	0,97
$H\beta$	s	(202)(101) $\Delta=6$	386,34	35,92	30,15	2,125	2,11
$H\gamma$	p	(221)(011) $\Delta=2$	128,78	146,3	137,3	0,003	0,002
$H\gamma$	p	(212)(002) $\Delta=5$	321,95	142,2	127,6	7,65	7,53
$H\gamma$	p	(311)(011) $\Delta=12$	772,68	142,5	133,0	14,92	14,29
$H\gamma$	p	(302)(002) $\Delta=15$	965,85	134,2	119,6	22,64	22,41
$H\gamma$	p	(401)(101) $\Delta=18$	1159,02	130,5	121,3	29,30	28,00
$H\gamma$	s	(113)(002) $\Delta=0$	0	134,1	113,5	0	0
$H\gamma$	s	(221)(002) $\Delta=0$	0	146,3	137,2	0	0
$H\gamma$	s	(212)(101) $\Delta=3$	193,17	142,2	127,0	7,65	7,58
$H\gamma$	s	(203)(002) $\Delta=10$	643,90	130,5	109,8	16,00	16,40
$H\gamma$	s	(311)(002) $\Delta=10$	643,90	142,5	127,1	14,93	14,30
$H\gamma$	s	(302)(101) $\Delta=13$	837,07	134,3	113,3	22,64	22,40

Wie man sieht, besitzen die Konstanten b und c nach der alten Quantentheorie und nach der Wellenmechanik verschiedene Werte. Es ist daher möglich, zu entscheiden, durch welche Theorie die beobachtete Frequenzänderung wiedergegeben wird.

* Y. Ishida und S. Hiyama, Scient. Papers Institute phys. and chem. Res., Tôkyo, Nr. 152, 1928.

In einigen früheren Arbeiten* haben wir gezeigt, daß die Frequenz- bzw. Wellenlängenänderungen der $H\gamma$-Aufspaltung den nach der Schrödingerschen Theorie berechneten Werten entsprechen. Und zwar konnten wir damals die Reihe mit dem quadratischen Glied abbrechen, weil bei jenen Feldern der Einfluß des kubischen Gliedes „Starkeffekt dritter Ordnung" innerhalb der Fehler lag. Derselbe Nachweis wurde später in einer sehr sorgfältigen Arbeit von Kiuti** geführt.

Wir haben uns jetzt die Aufgabe gestellt, unsere Messungen so zu verfeinern bzw. so hohe Feldstärken zu erreichen, daß das Glied dritter Ordnung meßbar in Betracht kommt, um über das Zutreffen der Schrödingerschen Theorie auch in diesem Falle eine Aussage machen zu können. Wie man aus Tabelle 1 ersieht, erreicht das dritte Glied bei den Komponenten π 15 und π 18 von $H\gamma$ besonders große Werte. Um den quantitativen Einfluß des dritten Gliedes auch bei kleineren Feldstärken kenntlich zu machen, diene die Tabelle 2. Es sind hier die sich aus der Beziehung (II) durch Umrechnung ergebenden Wellenlängenänderungen für die kurzwellige Komponente π 18 von $H\gamma$ eingetragen, bei Feldern von 600000 Volt/cm bis 1 Million Volt/cm.

Tabelle 2.

F	$\Delta\nu =$		
	aF	$aF - bF^2$	$aF - bF^2 + cF^3$
	in $\Delta\lambda$ umgerechnet		
Volt/cm	Å	Å	Å
600 000	127,17	118,82	119,95
700 000	147,65	136,38	138,16
800 000	167,93	153,33	155,97
900 000	188,01	169,70	173,42
1 000 000	207,90	184,57	190,55

Aus der Tabelle 2 geht hervor, daß man den Einfluß des Gliedes dritter Ordnung mit Sicherheit nachweisen kann, sobald es gelingt, die Feldstärke während der langen Expositionszeiten konstant zu halten und dadurch scharfe und gut meßbare Komponenten zu erhalten.

Bei unseren früheren Messungen fiel die Feld- und die Geschwindigkeitsrichtung der Kanalstrahlen zusammen. Diese Anordnung hatte den Nachteil, daß sie bei hohen Feldern zu kurze Aufspaltungskomponenten lieferte.

* H. Rausch von Traubenberg, Die Naturwissensch. **16**, 655—656, 1928; H. Rausch von Traubenberg und R. Gebauer, ZS. f. Phys. **54**, 307, 1929; **56**, 254, 1929.

** M. Kiuti, ZS. f. Phys. **57**, 658—666, 1929.

Um lange und scharfe Aufspaltungskomponenten zu erhalten, benutzten wir jetzt eine Anordnung, bei der das Feld senkrecht zur Kanalstrahlrichtung verlief. Über die spezielle Anordnung haben wir bereits an anderer Stelle* berichtet. So lange die Feldelektroden parallel zueinander sind, laufen die Komponenten parallel zu den übrigen nicht beeinflußten Linien des Spektrums. Die Komponenten können auf diese Art schwer identifizierbar werden oder es kann der Schwärzungsschwerpunkt durch störende Linien beeinflußt werden. Die Feldelektroden wurden deshalb schräg zueinander eingestellt. Infolgedessen durchlief der Kanalstrahl Stellen verschiedener Feldstärke, und die jetzt schräg liegenden Komponenten können nicht mehr mit fremden Linien verwechselt werden. Man kann es so einrichten, daß die Feinkomponenten an der Stelle des maximalen Feldes scharf umbiegen und erhält somit eine für das Ausmessen der Platte sehr geeignete Form der Spektrallinien. Um auf einer Aufnahme mehrere einander zu-

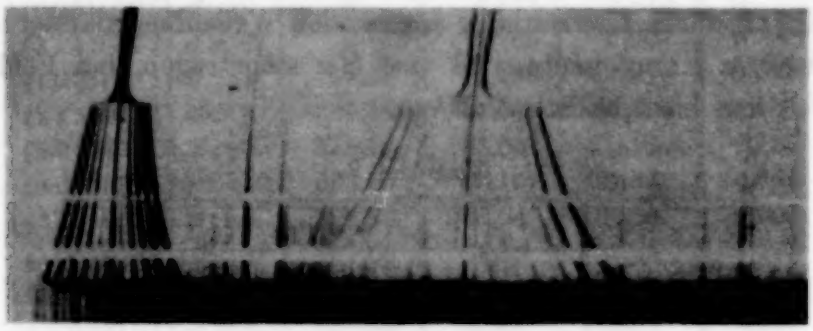


Fig. 1.

geordnete Stellen zu fixieren, wurden quer über den Spalt des Spektralapparates feine Drähte angebracht, welche im Spektralbild als helle Marken erschienen. Man konnte so aus einer gut gelungenen Aufnahme mehrere Stellen für die Bestimmung von $\Delta\nu$ bzw. des Feldes erhalten. Fig. 1 gibt eine Spektralaufnahme in vierfacher Vergrößerung wieder. Die maximale Feldstärke bei dieser Aufnahme betrug 817 600 Volt/cm.

Die Kanalstrahlröhre wurde durch eine Gleichrichteranlage betrieben, die Feldspannung durch eine große Stabilivoltanlage von Siemens & Halske erzeugt und variierte jeweils zwischen etwa 13 und 27 kV. Der Abstand der Al-Feldelektroden betrug einige zehntel Millimeter. Wir erreichten so Feldstärken bis 1,2 Millionen Volt/cm. Höhere Feldstärken haben wir bei dieser Arbeit aus zwei Gründen nicht angestrebt: erstens wird das Konstanthalten so hoher Felder schon recht schwierig und zweitens sind

* H. Rausch von Traubenberg und R. Gebauer, Die Naturwissensch. 18, 132—133, 1930.

bei Feldern über 1 Million Volt/cm von der Balmerserie nur noch die Linien $H\alpha$ und $H\beta$ vorhanden. Da die langwelligen Komponenten von $H\gamma$ schon bei etwa 720000 Volt/cm verschwinden (Existenzgrenze), haben wir unsere Messungen bei diesen hohen Feldern nur auf die kurzwelligen Komponenten beschränken können, welche bis etwa 1 Million Volt/cm existenzfähig sind. Auf der Fig. 1 kann man erkennen, daß die langwelligen Komponenten von $H\gamma$ nicht bis zu dem höchsten Feld herabreichen, sondern früher aufhören. $H\delta$ ist bei dieser Aufnahme nicht mehr vorhanden, da die langwelligen Komponenten dieser Linie bei etwa 370000 Volt/cm, die kurzwelligen bei etwa 570000 Volt/cm aufhören. $H\varepsilon$ verschwindet schon bei 200000 bzw. 330000, $H\zeta$ bei 120000 bzw. 180000 Volt/cm. (Gemeint sind die äußersten Komponenten*.)

Der im elektrischen Felde verlaufende Teil des Kanalstrahls, sowie kurze Stücke desselben vor Eintritt und nach Austritt aus dem Felde wurden mit einem Meyertrioplan (1 : 3) auf den Spalt eines Zweiprismenspektrographen (1 : 4,5) abgebildet. Die Expositionszeiten betrugen durchschnittlich 1 bis 2 Stunden.

Der Grundgedanke des Meßverfahrens ist der folgende: Die $\Delta\nu$ der verschiedenen Feinkomponenten von $H\beta$ und $H\gamma$ können experimentell bestimmt werden. Die Theorie fordert zwischen $\Delta\nu$ und F die Beziehung (II) $\Delta\nu = \pm aF - bF^2 \pm cF^3$ mit den oben angegebenen Zahlenkoeffizienten. Besteht diese Beziehung zu Recht, so muß sich immer der gleiche Feldwert errechnen, gleichgültig, welche Feinkomponente zugrunde gelegt wird. Um die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie anschaulich darzustellen, haben wir den aus $H\beta$ berechneten Feldwert in die entsprechenden Gleichungen für $H\gamma$ eingesetzt und somit für $H\gamma$ ein $\Delta\nu$ bzw. $\Delta\lambda$ erhalten, welches mit dem experimentellen verglichen werden konnte.

Die Bestimmung der $\Delta\nu$ der Feinkomponenten geschieht so, daß die Abstände α der langwelligen und kurzwelligen Vierer-, Sechser-, Achter- und Zehnerkomponenten von $H\beta$ und der kurzwelligen Komponente π 15 und π 18 von $H\gamma$ von den feldfreien Linien durch mindestens acht voneinander unabhängige Komparatormessungen ermittelt werden. Es gelang, die Abstände des Schwärzungsschwerpunktes der Feinkomponenten von der feldfreien Linie (welche nach der Feldaufnahme stets mit aufgenommen wurde) auf ungefähr 1 μ genau zu bestimmen. Dann wurde aus einer mit Fe-Linien sorgfältigst aufgenommenen und in großem Maßstabe gezeichneten

* Näheres siehe H. Rausch von Traubenberg, R. Gebauer und G. Lewin, Die Naturwissensch. **18**, 417—418, 1930; C. Lanczos, ebenda **18**, 329, 1930.

Tabelle 3. H_β: $\lambda = 4861{,}33$ Å, $\nu = 20\,570{,}50\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Komp.	Einzelmessungen μ	α	$\pm d\alpha$	λ	$\pm d\lambda$	ν	$\Delta\nu$	F_q	F_k	$F_q - F_k$	$\pm dF$	G
4 viol.	663, 664, 660, 663 663, 662, 663, 664	663	0,5	4818,2	0,15	20 759,0	188,5	822 000	818 900	3100	3100	10
6	1024, 1027, 1028, 1031 1024, 1029, 1025, 1030	1027	1,0	4793,5	0,16	20 861,6	291,1	817 800	815 100	2700	2200	20
8	1403, 1402, 1409, 1406 1403, 1406, 1410, 1409	1406	1,1	4769,2	0,17	20 967,9	397,4	818 500	816 000	2500	1600	39
10	1787, 1787, 1786, 1796 1790, 1791, 1800, 1788	1791	1,8	4744,9	0,19	21 075,2	504,7	820 400	817 500	2900	1400	51
4 rot	800, 793, 800, 795 797, 795, 800, 800	798	1,0	4916,9	0,16	20 338,0	−232,5	814 300	812 300	2000	2100	22
6	1153, 1151, 1158, 1154 1153, 1153, 1153, 1156	1154	0,8	4943,1	0,16	20 230,2	−340,3	816 800	814 900	1900	1400	51
8	1496, 1496, 1504, 1496 1496, 1497, 1488, 1499	1498	1,0	4969,1	0,16	20 124,4	−446,1	819 100	817 100	2000	1200	70
10	1841, 1840, 1844, 1838 1838, 1833, 1841, 1841	1840	1,2	4995,5	0,17	20 018,0	−552,5	821 100	818 700	2400	1000	100

$F_{qm} = 819\,150 \pm 740$ Volt/cm, $F_{km} = 816\,800 \pm 430$ Volt/cm, $\Delta F = F_{qm} - F_{km} = 2350$ Volt/cm.

H_γ: $\lambda = 4340{,}47$ Å, $\nu = 23\,039{,}00\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Komp.	Einzelmessungen μ	α	$\pm d\alpha$	λ Å	$\pm d\lambda$	$\Delta\lambda$ beob.	$\Delta\lambda$ ber.	$\Delta\lambda$ ber. − $\Delta\lambda$ beob.
18 viol.	4178, 4174, 4175 4172, 4173, 4175 4172, 4173,	4174	0,7	4181,4	0,15	159,07	158,92	−0,05
15	3352, 3349, 3357 3350, 3350, 3357 3351, 3347,	3351	1,0	4210,5	0,16	129,97	130,07	+0,10

Dispersionskurve zu jedem Abstand α das dazugehörige λ abgelesen und durch Rechnung $\Delta\nu$ bestimmt. Aus den acht ausgemessenen Feinkomponenten von $H\beta$ bekam man so durchschnittlich acht voneinander unabhängige Feldbestimmungsgleichungen. Es wurde der Fehler und das Gewicht jedes einzelnen Feldwertes bestimmt und pro Platte durch Mittelbildung das Feld berechnet. Als Beispiel unseres Berechnungsschemas und der von uns erreichten Genauigkeit sei Tabelle 3 angeführt, welche sich auf Platte 350/1 bezieht.

Spalte 1 enthält die Nummer der Platte, 2 die voneinander unabhängigen Einzelmessungen, 3 das Mittel davon, 4 den Fehler dieses Mittels. Spalte 5 enthält die den Komponenten entsprechenden aus der Dispersionskurve ermittelten Wellenlängen, 6 den Fehler derselben, 7 das dazugehörige ν und 8 $\Delta\nu$. Spalte 9 enthält das aus der quadratischen Gleichung berechnete F_q (erste Näherung), 10 das aus der kubischen Gleichung bestimmte F_k (zweite Näherung). Die nächsten Spalten geben die Differenz, $F_q - F_k$, zwischen erster und zweiter Näherung, den Fehler des Feldwertes $\pm dF$, und die letzte das Gewicht G. Am Schluß der Tabelle ist F_{qm} als Mittel der Feldwerte, die aus den quadratischen Gleichungen bestimmt wurden, ersichtlich, und das entsprechende F_{km} aus den kubischen Gleichungen. Unten sind die Resultate für die kurzwelligen Komponenten $\pi 15$ und $\pi 18$ von $H\gamma$ eingetragen, und zwar die Einzelmessungen, das Mittel der Einzelmessungen, der Fehler des Mittels, die Wellenlänge, der Fehler der Wellenlänge und die Wellenlängendifferenz. Daneben sind die theoretischen Wellenlängendifferenzen angeführt, die dem aus $H\beta$ ermittelten Feldwert F_{km} entsprechen. Die letzte Spalte enthält $\Delta\lambda_{\text{ber.}} - \Delta\lambda_{\text{beob.}}$.

Im Fehler der Feldbestimmung sind enthalten: der Fehler der Komparatormessungen $\pm d\alpha$, der Fehler der Dispersionskurve und die Ablesefehler derselben. Die beiden letzteren sind zu $d\beta = \pm 0{,}15$ Å festgestellt worden. Aus $d\alpha$ und $d\beta$ bekommt man den Fehler der Wellenlänge, bzw. durch Umrechnung den Fehler der Frequenz $d\Delta\nu$ und den Fehler des Feldwertes*

$$dF = \pm \frac{d\Delta\nu}{\sqrt{a^2 - 4b\Delta\nu}}.$$

* Die kubische Gleichung, aus welcher F bestimmt werden muß, wurde näherungsweise gelöst. Wir haben $\Delta\nu = \pm aF - bF^2 \pm cF^3$. Wir können die Größe cF^3 (als kleine Größe) zunächst als konstant ansehen und bekommen

$$F = \frac{1}{2b}\left\{\pm a \mp \sqrt{a^2 - 4b\Delta\nu \pm 4bcF^3}\right\}$$

und als Resultat (III)

$$F = \frac{1}{2b}\left\{\pm a \mp \sqrt{a^2 - 4b\,\Delta\nu}\left(1 - \frac{2bcF^3}{a^2 - 4b\,\Delta\nu}\right)\right\}.$$

Daraus ist ersichtlich, daß die einzelnen Feinkomponenten wegen der Verschiedenheit von $\Delta\nu$ und den Zahlenkoeffizienten nicht gleichwertig für die Feldbestimmung sind.

Resultate. Nach dem oben geschilderten Verfahren wurden sämtliche Platten ausgewertet. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Spalte 1 enthält die Nummer der Platte, 2 und 3 das Mittel F_{qm} und den dazugehörigen Fehler dF_1, 4 und 5 das Mittel F_{km} und den dazugehörigen Fehler dF_2. Spalte 6 $\Delta F = F_{qm} - F_{km}$, d. h. den Einfluß des Gliedes dritter Ordnung auf den Feldwert. Man sieht deutlich, daß im allgemeinen der Fehler $dF_1 > dF_2$ ist. Die kubische Gleichung liefert somit besser übereinstimmende Feldwerte als die quadratische Gleichung. ΔF (der Einfluß des Gliedes dritter Ordnung) liegt schon bei $H\beta$ außerhalb der Fehlergrenzen. In Spalte 7 sind die experimentell beobachteten Wellenlängenänderungen für die Komponente π 18 von $H\gamma$ zusammengestellt, in Spalte 8 sind die theoretischen $\Delta\lambda$ eingetragen, die für die Felder F_{km} berechnet wurden, 9 enthält den Unterschied zwischen „$\Delta\lambda$ berechnet" und „$\Delta\lambda$ beobachtet". Die letzten drei Spalten enthalten die analogen Resultate für die Komponente π 15 von $H\gamma$.

In dem Diagramm Fig. 2 haben wir für die Komponente π 18 von $H\gamma$ die experimentellen Werte $\Delta\lambda_{\text{beob.}}$ als Funktion von F_{km} dargestellt (die vollen Punkte). Zur Orientierung sind die theoretischen Kurven I, II und III eingezeichnet. I entspricht $\Delta\nu = aF$, II $\Delta\nu = aF - bF^2$, III $\Delta\nu = aF - bF^2 + cF^3$, wobei $\Delta\nu$ in $\Delta\lambda$ umgerechnet wurde. Man sieht, daß die beobachteten Werte vorzüglich mit der theoretischen Kurve III übereinstimmen und somit den von S. Doi* nach der Wellenmechanik berechneten Wert des Gliedes dritter Ordnung völlig bestätigen. Es sei bemerkt, daß diese ausgezeichnete Übereinstimmung** zwischen Experiment

---

Diese Gleichung wird unter Vernachlässigung von $\frac{cF^3}{\sqrt{a^2 - 4b\Delta\nu}}$ gelöst, und man bekommt eine erste Näherung F_q. Dieser Wert wird in den vernachlässigten Ausdruck eingesetzt und aus der vollständigen Gleichung ein zweiter Näherungswert F_k bestimmt, der für unsere Zwecke vollständig genügt, da er von dem Werte, den die strenge Lösung gibt, um höchstens 10^{-2}% abweicht. Durch Differentiation von (III) bekommt man die oben angegebene Formel für den Fehler des Feldwertes. Bei der Fehlerbestimmung konnte das Glied mit cF^3 vernachlässigt werden.

* Siehe Y. Ishida und S. Hiyama, l. c.

** Würde man so vorgehen, daß man das Feld nur aus der quadratischen Gleichung ermittelt, so würde jedem $\Delta\lambda$ von $H\gamma$ ein Wert $F_{qm} > F_{km}$ zugeordnet werden und man erhielte eine systematische Abweichung der Beobachtungs-

Tabelle 4.

Nr. der Platte	F_{qm} Volt/cm	$\pm dF_1$	F_{km} Volt/cm	$\pm dF_2$	$\Delta F = F_{qm} - F_{km}$	$\pi - 18$ viol. von $H\gamma$			$\pi - 15$ viol. von $H\gamma$		
						$\Delta\lambda$ beob.	$\Delta\lambda$ ber.	$\Delta\lambda$ ber. $-$ $\Delta\lambda$ beob.	$\Delta\lambda$ beob.	$\Delta\lambda$ ber.	$\Delta\lambda$ ber. $-$ $\Delta\lambda$ beob.
349/4	602 600	1040	601 600	970	1000	120,27	120,25	− 0,02	98,97	98,97	0,00
350/3	684 000	640	682 700	500	1300	135,47	135,06	− 0,41	111,18	110,89	− 0,29
353/5	691 700	1400	690 300	1300	1400	136,57	136,41	− 0,16	112,47	112,00	− 0,47
317	696 700	1200	695 200	830	1500	137,87	137,30	− 0,57	112,87	112,72	− 0,15
353/4	717 300	1500	715 700	1200	1600	141,17	141,40	+ 0,23	115,97	115,67	− 0,30
350/2	743 300	1200	741 600	1160	1700	145,47	145,61	+ 0,14	119,17	119,40	+ 0,23
349/3	783 400	1300	781 300	1150	2100	152,57	152,66	+ 0,09	124,87	125,06	+ 0,19
316	802 460	1300	800 200	1400	2260	156,07	156,00	− 0,07	127,27	127,74	+ 0,47
353/3	813 900	1100	811 600	980	2300	158,47	158,00	− 0,47	129,27	129,17	− 0,10
350/1	819 150	740	816 800	430	2350	159,07	158,92	− 0,05	129,97	130,07	+ 0,10
333	829 900	1600	827 400	1400	2500	160,47	160,73	+ 0,26	131,27	131,56	+ 0,29
349/2	842 000	1600	839 400	1550	2600	163,47	162,87	− 0,60	133,67	133,23	− 0,44
335	867 750	1050	864 900	1000	2850	166,77	167,28	+ 0,51	136,27	136,79	+ 0,52
331	872 700	790	869 800	790	2900	167,47	168,17	+ 0,70	137,27	137,77	+ 0,50
334	924 950	1750	921 600	1540	3350	176,67	177,13	+ 0,46	143,27	143,03	− 0,24
349/1	926 500	970	923 100	860	3400	177,10	177,37	+ 0,27	—	—	—
343	927 840	1000	924 200	1100	3600	177,37	177,60	+ 0,23	—	—	—
315	946 400	650	942 200	540	4200	180,02	180,77	+ 0,55	—	—	—
336	951 850	1650	947 600	1500	4250	181,07	181,67	+ 0,60	—	—	—

Die Wellenlängendifferenzen $\Delta\lambda$ sind auf etwa $\pm$ 0,16 Å genau.

und Theorie nur dann vorhanden ist, wenn auch für $H\beta$ das Glied dritter Ordnung mit berücksichtigt wird. Nur bei den höchsten Feldern (von etwa 850000 Volt/cm aufwärts) zeigt sich eine sehr geringe, aber systematische Abweichung. Diese Abweichung liegt an der Grenze der mittleren Fehler. Für eine Realität derselben spricht nur die Tatsache, daß bei den

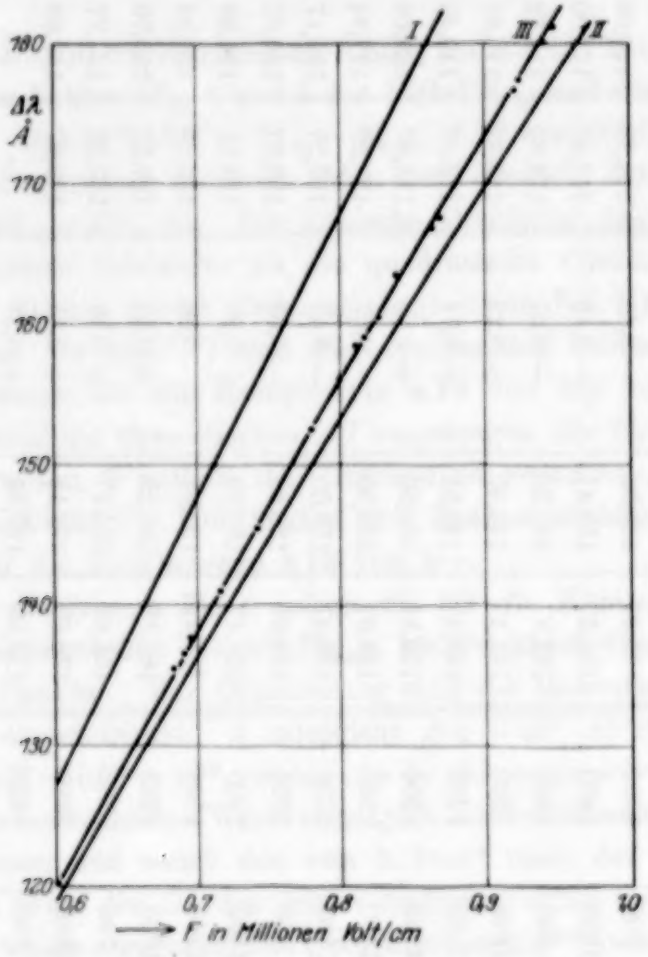


Fig. 2.

hohen Feldern die Punkte alle unterhalb der Kurve III liegen, wogegen sie bei kleineren Feldern nach beiden Seiten streuen*. Das würde bedeuten, daß auch die kubische Gleichung die Frequenzänderung nicht restlos darstellt. Diese Abweichung kann ihre Ursache haben, entweder darin, daß die Frequenz in der Nähe der Existenzgrenze der Linie geringe Abweichungen

---

punkte nach unten für alle Feldwerte. Trotzdem tritt auch dann schon der Einfluß des dritten Gliedes bei $H\gamma$ sehr deutlich in die Erscheinung, was verständlich ist, da das dritte Glied bei $H\gamma$ einen zehnmal größeren Wert besitzt als bei $H\beta$.

* In der Figur kommt dieses Verhalten nicht sehr deutlich zum Ausdruck, jedoch in Tabelle 4, Spalte 9.

vom theoretischen Wert zeigt, oder darin, daß ein Glied vierter Ordnung bei $H\gamma$ hätte berücksichtigt werden müssen. Aus diesem Grunde wäre die Berechnung des Koeffizienten des Gliedes vierter Ordnung sehr erwünscht.

Die anderen Feinkomponenten von $H\gamma$ sind nicht systematisch vermessen worden, da sie nicht genügend lichtstark waren. Für $\sigma - 10$ von $H\gamma$ ergab sich, allerdings aus einem beschränkten Beobachtungsmaterial, jetzt eine sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie, so daß die geringen systematischen Abweichungen, welche wir früher gefunden hatten, auf Meßfehlern beruhen dürften. Leider war die Mittelkomponente $\sigma - 0$ in den höchsten Feldern zu lichtschwach, um gemessen werden zu können. Eine neue Ausmessung bei etwas geringeren Feldstärken deutet darauf hin, daß der intensivere Übergang (221) (002) der bevorzugtere sein dürfte.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurden Wasserstoffkanalstrahlen zur Strahlrichtung senkrechten Feldern bis 947600 Volt/cm ausgesetzt und der Starkeffekt bei den Serienlinien $H\beta$ und $H\gamma$ beobachtet und ausgemessen.

2. Es ergab sich dabei die Möglichkeit, die gewonnenen experimentellen Resultate mit den nach der Schrödingerschen Theorie berechneten Werten zu vergleichen. Die von uns erreichte Meßgenauigkeit war so hoch, daß dieser Vergleich jetzt auch auf das Glied dritten Grades (Starkeffekt dritter Ordnung) von $H\beta$ und $H\gamma$ ausgedehnt werden konnte.

3. Es zeigte sich bei den Feldern, welche bei $H\gamma$ sehr nahe an die Existenzgrenze des angeregten Atoms kommen (etwa 1 Million Volt/cm), eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Schrödingerschen Theorie. Ganz geringe systematische Abweichungen bei den höchsten Feldern deuten bei $H\gamma$ auf den Einfluß eines Gliedes vierter Ordnung hin.

Zum Schluß sei es uns gestattet, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Unterstützung auch dieser Arbeit unseren wärmsten Dank auszusprechen. Herrn Fritz Reiner möchten wir für seine Beihilfe bei den Rechenarbeiten danken.

Prag, Physikalisches Institut der Deutschen Universität, im März 1930.

Über den spontanen Zerfall zweiatomiger Moleküle.

Von **R. de L. Kronig** in Groningen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1930.)

Die in den letzten Jahren von verschiedenen Autoren entwickelten theoretischen Vorstellungen über den spontanen Zerfall zweiatomiger Moleküle werden von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus diskutiert. Mehrere bisher ungeprüfte Ergebnisse der Theorie finden an Hand des experimentellen Materials eine befriedigende Bestätigung.

Einleitung. In letzter Zeit ist eine Reihe von Arbeiten erschienen, die sich mit der Theorie des spontanen Zerfalls zweiatomiger Moleküle beschäftigen*. Dabei handelt es sich teils um den durch Vergrößerung der Rotationsenergie bedingten Zerfall, wie er beim Normalzustand des von Hulthén** untersuchten Moleküls HgH vorzuliegen scheint, teils um die von Henri und seinen Schülern*** im Spektrum des S_2 entdeckte und von ihm als Prädissoziation bezeichnete Erscheinung. Zweck dieser Arbeit ist, die verschiedenen dort entwickelten Anschauungen einheitlich zusammenzufassen, sie in mehreren Punkten zu ergänzen und das bis jetzt bekannte experimentelle Material an Hand davon zu diskutieren. Dabei soll in § 1 der Zerfall durch Rotation, in § 2 die eigentliche Prädissoziation zur Sprache kommen.

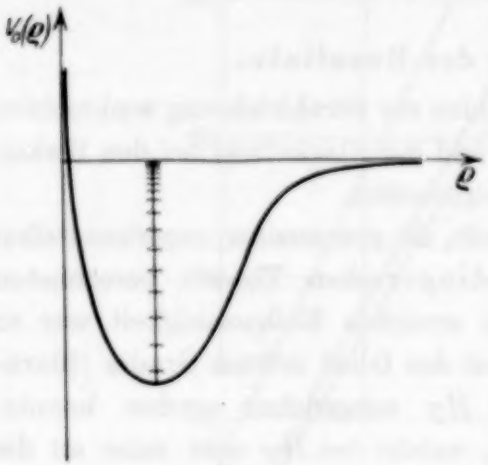


Fig. 1.

§ 1. Zerfall durch Rotation. Bekanntlich wird die Energie $V_0(\varrho)$ eines zweiatomigen Moleküls mit im Raume festen Kernen als Funktion des Kernabstandes ϱ in einem gegebenen Elektronenzustand durch eine Kurve vom Typus der in Fig. 1 gezeichneten dargestellt. Erlaubt man

* K. F. Bonhoeffer und L. Farkas, ZS. f. phys. Chem. **134**, 337, 1927; R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928; J. Franck und H. Sponer, Göttinger Nachr. 1928, S. 241; O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **56**, 563, 1929.

** E. Hulthén, ZS. f. Phys. **32**, 32, 1925; **50**, 319, 1928.

*** V. Henri und C. M. Teves, Nature **114**, 894, 1924; C. R. **179**, 1156, 1924; V. Henri, Structure des Molécules 1925; M. Teves, Dissertation Zürich, 1926; V. Henri und R. Wurmser, Journ. de phys. **8**, 289, 1927; siehe auch B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927; **48**, 545, 1928.

den Kernen, um das der Gleichgewichtslage entsprechende Minimum dieser Kurve entlang ihrer Verbindungslinie zu schwingen, so bauen sich auf dem Elektronenzustand eine Reihe von Schwingungsniveaus auf, die durch eine Schwingungsquantenzahl v unterschieden und in der Figur durch horizontale Striche an der im Minimum der Energiekurve errichteten Senkrechten angedeutet sind. Dabei liegt das tiefste dieser Niveaus, $v = 0$, infolge der von der Wellenmechanik geforderten Nullpunktsenergie etwas oberhalb des Minimums der Energiekurve. Die Schwingungsniveaus konvergieren nach der horizontalen Asymptote der Energiekurve als Grenze. Die Konvergenzstelle entspricht der Dissoziation des Moleküls in zwei Teilsysteme (Atome oder Ionen in bestimmten stationären Zuständen) durch Vergrößerung der Schwingungsenergie. Oberhalb der Grenze schließt sich ein kontinuierlicher Bereich von Energiewerten an, die eine Dissoziation des Moleküls in zwei Teilsysteme mit einem von Null verschiedenen Werte der kinetischen Energie bedeuten.

Gibt man den Kernen auch die Möglichkeit der Rotation, so äußert sich dies darin, daß in der die Kernschwingung bestimmenden Energiekurve zu der Funktion $V_0(\varrho)$, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist, noch ein von den Zentrifugalkräften herrührender, mit $1/\varrho^2$ proportionaler positiver Anteil hinzukommt, der um so größer ist, je schneller das Molekül rotiert. Für ein Molekül ohne Drehimpuls der Elektronen um die Kernverbindungslinie, das sich also wie ein einfacher Rotator verhält, ist dieser Anteil

$$\frac{h^2}{8\pi^2\mu\varrho^2} J(J+1),$$

wo $\mu = \mu_1\mu_2/(\mu_1 + \mu_2)$ die reduzierte Masse der Kerne, J die Rotationsquantenzahl bedeutet, die die Werte 0, 1, 2, ... annimmt.

Wenn sich die Energiekurve $V_0(\varrho)$ im rotationslosen Molekül für große Werte von ϱ schneller als $1/\varrho^2$ der Asymptote nähert, so entsteht, wie vor allem von Oldenberg (l. c.) hervorgehoben, durch Hinzufügen des oben erwähnten Gliedes eine resultierende Energiekurve $V_J(\varrho)$, die, solange J nicht allzu groß ist, außer dem Minimum noch ein Maximum hat, während sie für sehr großes J nur einen Wendepunkt aufweist. Fig. 2. wo sie für verschiedene Werte von J gezeichnet ist, läßt dies ersehen.

Ebenso wie das rotationslose hat auch das rotierende Molekül ein System von Schwingungsniveaus, und zwar für jeden Wert J ein anderes, entsprechend den durch die Zentrifugalkräfte modifizierten Energiekurven $V_J(\varrho)$. Richten wir nun unser Augenmerk auf ein bestimmtes Schwingungsniveau, etwa auf das durch den Wert v_0 der Schwingungsquantenzahl ge-

kennzeichnete, und lassen wir J anwachsen, so sehen wir, daß die den aufeinanderfolgenden J-Werten entsprechenden Energien auch größer werden, wie in Fig. 2 durch die horizontalen Striche angedeutet. Wird J genügend groß gewählt, so kommt schließlich das Niveau v_0, wie in Fig. 2, oberhalb der Asymptote zu liegen. Dann können aber die Kerne nach der Wellenmechanik das Energiemaximum mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durchsetzen und unter dem Einfluß der Zentrifugalkräfte

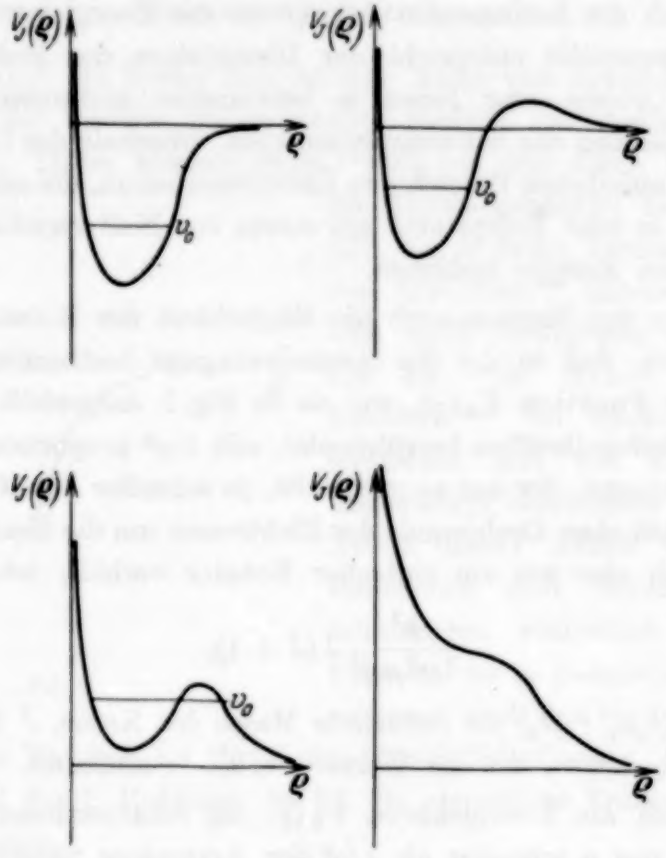


Fig. 2.

auseinanderfliegen: für Energiewerte oberhalb der Asymptote hat das Molekül eine endliche Lebensdauer, die Energiewerte werden unscharf.

Die hier zutage tretenden Verhältnisse sind sehr ähnlich denjenigen, wie sie zuerst Gurney und Condon* bei ihrer Deutung des radioaktiven

* R. W. Gurney und E. W. Condon, Nature **122**, 439, 1928; Phys. Rev. **33**, 127, 1929; G. Gamow, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928; **53**, 601, 1929; G. Gamow und F. Houtermans, ebenda **52**, 726, 1929; J. Kudar, ebenda **53**, 61, 95, 134; **54**, 297; **57**, 710, 1929; T. Sexl, ebenda **54**, 445; **56**, 62, 1929; R. H. Fowler und A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 493, 1929.

Zerfalls mittels eines schematischen Modells des Atomkernes untersucht haben. Die Schwingung der Kerne wird durch die Wellengleichung

$$\frac{d^2P}{d\varrho^2}+\frac{2}{\varrho}\frac{dP}{d\varrho}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}[W-V_J(\varrho)]P=0$$

beschrieben, wobei $V_J(\varrho)$ die durch die Zentrifugalkräfte modifizierte Energiefunktion bedeutet, die noch von J abhängt. Setzt man

$$P(\varrho)=\frac{1}{\varrho}R(\varrho),$$

so gilt für R:

$$\frac{d^2R}{d\varrho^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}[W-V_J(\varrho)]R=0. \tag{1}$$

Entspricht die Asymptote der Energiekurve $V_J(\varrho)$ wie in Fig. 2 dem Werte $W=0$, so interessiert man sich zunächst für diejenigen negativen reellen Werte W, für welche die Gleichung (1) eine überall endliche, für $\varrho=0$ und $\varrho=\infty$ verschwindende Lösung R besitzt. Sie stellen die diskreten Schwingungsniveaus des Moleküls dar, bei denen die Kerne mehr oder weniger in der Nähe der Gleichgewichtslage bleiben. Die horizontalen Striche v_0 bei den oberen Kurven in Fig. 2 deuten solche Niveaus an. Die zeitabhängige Wellenfunktion

$$\Psi=P(\varrho)\exp\left[-\frac{2\pi i}{h}Wt\right] \tag{2}$$

ist für sie rein harmonisch in t.

Außer diesen Lösungen sucht man noch Lösungen von der Form (2), bei denen

$$W=W_0-i\Delta W_0$$

mit positivem reellen W_0 und ΔW_0 ist und an R die Forderung gestellt wird, für $\varrho=0$ zu verschwinden, für $\varrho=\infty$ dagegen asymptotisch überzugehen in

$$\exp\left[\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2\mu W}\,\varrho\right]. \tag{3}$$

Physikalisch bedeuten diese Lösungen, daß wir nicht mehr Moleküle mit einem scharf definierten Werte der Energie vor uns haben, sondern daß ihre Energien um den Wert W_0 verteilt sind, wobei die Wahrscheinlichkeit einer Abweichung ΔW von diesem Werte gegeben ist durch

$$w(\Delta W)=\frac{\text{const}}{\Delta W_0^2+\Delta W^2}, \tag{4}$$

so daß ΔW_0 als die Halbwertsbreite des diffusen Energieniveaus bezeichnet werden darf. Der Strich v_0 bei der linken unteren Kurve in Fig. 2 deutet

ein solches Energieniveau an. Die Lösungen selber stellen für große Werte von ϱ eine auslaufende kugelförmige de Broglie sche Welle, also ein Auseinanderfliegen der Kerne dar. Ihre Amplitude nimmt exponentiell mit der Zeit ab, entsprechend der Tatsache, daß der Vorrat an noch nicht zerfallenden Molekülen kleiner wird. Die mittlere Lebensdauer ist gegeben durch

$$\tau = \frac{h}{4\pi \Delta W_0}. \tag{5}$$

Um W_0 und ΔW_0 zu berechnen, bedient man sich zweckmäßig des von Brillouin, Wentzel, Kramers und Debye* entwickelten Verfahrens zur Behandlung der Wellengleichung. Nach diesem sind angenäherte Lösungen der Gleichung (1) gegeben durch

$$R = \text{const}\,[2\mu(W-V)]^{-1/4} \exp\left[\pm \frac{2\pi i}{h} \int \sqrt{2\mu(W-V)}\, d\varrho\right]. \tag{6}$$

Für große Werte von ϱ kommt offenbar nur die Lösung mit dem oberen Vorzeichen in Betracht, damit der Ausdruck (6) dort in den Ausdruck (3) übergeht. Nach der von Kramers angegebenen Methode ist dann die Fortsetzung dieser Lösung zu bewerkstelligen, und endlich sind W_0 und ΔW_0 so zu wählen, daß die fortgesetzte Lösung für $\varrho = 0$ verschwindet.

Meist ist es so, daß man W_0, den Schwerpunkt des unscharfen Energieniveaus, aus den experimentellen Daten kennen wird. Es folgt dann aus der oben angegebenen Form der Wellenfunktion, daß ΔW_0 größenordnungsmäßig bestimmt ist durch

$$\Delta W_0 \sim \frac{h\nu}{4\pi} \exp\left[-\frac{4\pi}{h} \int \sqrt{2\mu(V-W_0)}\, d\varrho\right], \tag{7}$$

wobei ν die Schwingungsfrequenz der Kerne in dem betrachteten Zustande bedeutet, während die Integration zwischen den Punkten zu erstrecken ist, in welchen die Gerade W_0 die Kurve $V_J(\varrho)$ rechts und links vom Maximum schneidet (s. Fig. 2). Nach Gurney und Condon (l. c.) gibt nämlich der Exponentialfaktor in Gleichung (7) größenordnungsmäßig die Wahrscheinlichkeit, daß die Kerne beim Auftreffen auf die Potentialschwelle diese durchsetzen, ν die Anzahl Zusammenstöße der Kerne mit der Potentialschwelle pro Sekunde, das Produkt von ν und dem Exponentialfaktor also die Zerfallswahrscheinlichkeit, und aus dem in Gleichung (5) ausgedrückten Zusammenhang zwischen ihrem reziproken Werte τ und ΔW_0 folgt dann

* L. Brillouin, C. R. **183**, 24, 1926; G. Wentzel, ZS. f. Phys. **38**, 518, 1926; H. A. Kramers, ebenda **39**, 828, 1926; P. Debye, Phys. ZS. **28**, 170, 1927; siehe auch A. Zwaan, Dissertation Utrecht, 1929.

Gleichung (7). Hieraus sieht man sofort, daß ΔW_0, d. h. die Diffusität der Energieniveaus, sehr schnell zunimmt, wenn sich W_0 dem Werte V_{max} nähert.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die wachsenden J-Werten entsprechenden Energieniveaus mit gegebenen v zunächst scharf sind, bis sie die Asymptote $W = 0$ überschreiten. Dann beginnen sie diffus zu werden, wobei aber die Diffusität erst deutlich zum Vorschein kommt, wenn das betreffende Niveau nicht allzu tief unterhalb des Maximums der Energiekurve $V_J(\varrho)$ liegt. Ein solches Verhalten zeigt das Molekül HgH im Normalzustand, einem $^1\Sigma$-Zustand. Daß es theoretisch noch diskrete Energieniveaus mit $W > 0$ geben kann, wie Hulthén (l. c.) experimentell findet, hat schon Oldenberg (l. c.) gezeigt, indem er die Existenz des oberhalb der Asymptote gelegenen Maximums der Energiekurve $V_J(\varrho)$ nachwies. Hier sehen wir nun, daß die höheren dieser Niveaus diffus werden müssen, was sich als Verbreiterung der zu ihnen gehörigen Bandenlinien äußert, in Übereinstimmung mit den Resultaten Hulthéns. Dieser Punkt war in der Arbeit von Oldenberg, die sich klassischer Methoden bedient, ungeklärt geblieben. Es wäre interessant, durch genaue Messungen festzustellen, ob die Intensitätsverteilung innerhalb der diffusen Bandenlinien der durch Gleichung (4) gegebenen Häufigkeit der Abweichungen der Energie von ihrem Mittelwert W_0 entspricht, und ob die Halbwertsbreite ΔW_0 größenordnungsmäßig durch Gleichung (7) richtig wiedergegeben wird.

Fig. 3.

§ 2. Prädissoziation. In vielen Fällen kommt es vor, daß die Schwingungsniveaus zweier Elektronenzustände A und B eines zweiatomigen Moleküls wie in Fig. 3 gezeichnet liegen, daß sie also nach verschiedenen Grenzen PP' und QQ' konvergieren. Die diskreten Niveaus von B oberhalb PP' befinden sich dann in einem Energiebereich, in dem die Eigenwerte von A schon kontinuierlich sind. Dadurch erhält das Molekül in den genannten Niveaus von B die Möglichkeit, spontan in die kontinuierlichen Niveaus gleicher Energie von A überzugehen, d. h. strahlungslos in Atome zu dissoziieren, wie von Bonhoeffer und Farkas sowie vom Verfasser (l. c.) hervorgehoben wurde. Mit der Möglichkeit dieser Übergänge ist

wieder eine endliche Lebensdauer des Moleküls in den betreffenden Zuständen und eine Unschärfe ihrer Energiewerte verbunden. Wie Verfasser (l. c.) zeigte, kann die Lebensdauer unter günstigen Umständen von derselben Größenordnung werden wie die Rotationsperiode der Kerne. Dann ist die Halbwertsbreite der Energie vergleichbar mit dem Abstand aufeinanderfolgender Rotationsniveaus, was in den zugehörigen Banden eine Verwaschung der Rotationsstruktur zur Folge hat.

Damit von einem diskreten Energieniveau ein strahlungsloser Übergang der betrachteten Art überhaupt mit merkbarer Häufigkeit stattfinden kann, genügt es nicht, daß ein Niveau gleicher Energie, das einem kontinuierlichen Energiebereich angehört, vorhanden ist. Vielmehr müssen noch weitere Forderungen erfüllt sein, wie auch vom Verfasser (l. c.) nachgewiesen:

1. Die beiden Niveaus gleicher Energie müssen auch den gleichen Wert J des Gesamtdrehimpulses besitzen, mit anderen Worten, beim spontanen Zerfall ändert sich der Gesamtdrehimpuls des Moleküls nicht, wie auch von vornherein zu erwarten war.

2. Sie müssen zu Elektronenzuständen gehören, in denen die Drehimpulse der Elektronen um die Kernverbindungslinie sich nicht um mehr als eine Einheit unterscheiden.

3. Sie müssen gleiche Symmetrie in bezug auf Spiegelung am Ursprung haben, also beide entweder gerade oder ungerade sein.

4. Sie müssen gleiche Symmetrie in bezug auf Vertauschung der Punktkoordinaten der Elektronen haben, d. h. zu Elektronenzuständen gleicher Multiplizität gehören.

5. In Molekülen mit zwei gleichen Kernen muß auch die Symmetrie in bezug auf Vertauschung der Punktkoordinaten der Kerne dieselbe, beide Niveaus also entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sein.

Wenn man sich fragt, ob die Konvergenzgrenze der Schwingungsniveaus eines Elektronenzustandes A für die Prädissoziation eines Elektronenzustandes B mit darüber gelegenen diskreten Niveaus überhaupt in Betracht kommt, muß man zunächst wissen, was für Teilprodukte bei der Dissoziation des Moleküls, die dieser Grenze entspricht, entstehen. Nach Wigner und Witmer* kann man dann nämlich theoretisch angeben, was für andere Elektronenzustände des Moleküls beim Zusammenführen dieser Produkte entstehen können und daher zu derselben Grenze gehören, sowie auch ihre Eigenschaften, was Drehimpuls der Elektronen um die Kernverbindungslinie, Symmetrie und Multiplizität anbelangt, vorher-

* E. Wigner und E. E. Witmer, ZS. f. Phys. **51**, 859, 1928.

sagen. Sind unter diesen Elektronenzuständen keine vorhanden, für deren Niveaus die Bedingungen 1 bis 4 (bzw. 1 bis 5 für Moleküle mit gleichen Kernen) gleichzeitig erfüllt werden können, so kommt die Grenze für die Prädissoziation nicht in Betracht.

Sind die Bedingungen erfüllbar, so tritt noch die Frage nach dem Betrag der Halbwertsbreite der diffusen Energieniveaus als Funktion von Kernschwingung und Rotation auf. Über den Einfluß der Kernschwingung haben Franck und Sponer (l. c.) qualitative Betrachtungen angestellt, während die Abhängigkeit von der Rotation vom Verfasser (l. c.) quantitativ untersucht wurde.

Wir kommen zur Diskussion des experimentellen Materials. Bei S_2 fand Henri (l. c.) bei Untersuchung des Absorptionsspektrums, daß die Banden, die zu den oberhalb eines bestimmten Energiewertes gelegenen Niveaus des angeregten Elektronenzustandes führen, diffus sind. Diese Niveaus sind also im Zustande der Prädissoziation. Kürzlich ist es van Iddekinge im hiesigen Institut gelungen, dasselbe Bandensystem in Emission durch elektrische Entladung in H_2S zu erzeugen. In dem so erhaltenen Spektrum fehlen die in Absorption diffusen Banden gänzlich. Dies ist auch begreiflich, da ja die Moleküle in den der Prädissoziation fähigen Niveaus eine sehr kurze Lebensdauer haben und spontan zerfallen, ehe sie Gelegenheit zur Ausstrahlung haben. Dieselbe Beobachtung wurde schon früher von Bonhoeffer und Farkas im Spektrum des NH_3 gemacht. Das Wiederauftreten der Rotationsfeinstruktur bei den höher gelegenen diskreten Niveaus des angeregten Zustandes, wie es namentlich Rosen (l. c.) beobachtet, ist nach Franck und Sponer so zu verstehen, daß für die betreffenden Niveaus die Zerfallswahrscheinlichkeit wieder hinreichend klein wird.

Ein weiteres besonders interessantes Beispiel der Prädissoziation liegt bei MgH vor. Hier findet Pearse* eine Bande, die einem Übergang $v = 0 \rightarrow v = 0$ aus einem $^2\Pi$-Zustand in einen $^2\Sigma$-Zustand entspricht (von ihm als β-Bande bezeichnet). Es zeigt sich nun, daß der P- und R-Zweig dieser Bande nach der zehnten Linie plötzlich abbrechen, während der Q-Zweig bis zur 25. Linie verfolgt werden kann. Sehen wir vom Spin ab, der hier so lose gekoppelt ist, daß sein Einfluß auf die Molekülbewegung vernachlässigt werden darf, so ist jedes Rotationsniveau des $^2\Pi$-Zustandes doppelt (Λ-doubling). Die Linien des P- und R-Zweiges gehen jeweils von dem einen der Teilniveaus, die des Q-Zweiges von dem anderen aus

* R. W. B. Pearse, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 442, 1929.

(s. Fig. 4)*. Nach den Untersuchungen des Verfassers (l. c.) zerfallen die Niveaus in gerade und ungerade, die in der Figur durch Kreuze und Kreise unterschieden sind.

Das eigenartige Verhalten der drei Zweige ist nun, zu begreifen, wenn man annimmt, daß zwischen dem zehnten und elften Rotationsniveau des Schwingungsniveaus $v = 0$ im $^2\Pi$-Zustand die Konvergenzgrenze eines $^2\Sigma$-Zustandes liegt, den wir zum Unterschied vom Endzustand der betrachteten Bande als $^2\Sigma'$ bezeichnen wollen. Dessen Rotationsniveaus sind ebenso wie die von $^2\Sigma$ für aufeinanderfolgende Werte von K abwechselnd gerade und ungerade, und zwar auch noch im Gebiet, wo die Schwingungsenergie kontinuierlich ist. Für gegebenes K des $^2\Pi$-Zustandes können also nur für eines der beiden infolge Λ-doubling resultierenden Teilniveaus

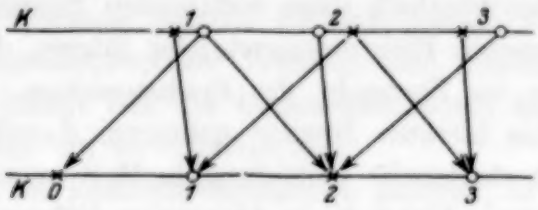


Fig. 4.

die Bedingungen (1) und (3) erfüllt sein, daß nämlich das damit zusammenfallende Rotationsniveau K des $^2\Sigma'$-Zustandes dieselbe Spiegelungssymmetrie besitzt. Nur für dieses Teilniveau besteht die Möglichkeit der Prädissoziation. So versteht man das verschiedenartige Verhalten der drei Zweige. Um Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erhalten, ist anzunehmen, daß ein Rotationsniveau K des $^2\Sigma'$-Zustandes dieselbe Spiegelungssymmetrie hat wie das Rotationsniveau K des $^2\Sigma$-Zustandes, denn dann sind es gerade die Anfangszustände des P- und R-Zweiges, für die die Prädissoziation ermöglicht wird.

Nimmt man an, daß der $^2\Sigma$-Zustand aus einem normalen Mg-Atom im Zustand ^1S und einem normalen H-Atom im Zustand ^2S entsteht, so ist es wahrscheinlich, daß die Konvergenzgrenze, die hier zur Prädissoziation Anlaß gibt, einem Mg-Atom im ersten angeregten ^3P-Zustand und einem normalen H-Atom entspricht. Denn der Energieunterschied der wegen der kleinen Anzahl von Schwingungsniveaus nur sehr roh bekannten Konvergenzgrenze von $^2\Sigma$ und der Grenze der Prädissoziation ist etwa gleich der ersten Anregungsstufe von Mg. Es sollen auch wirklich aus

* Da der Spin als losgekoppelt gedacht wird, sind die Rotationsniveaus durch den Gesamtdrehimpuls des Moleküls ohne Spin charakterisiert, den wir mit K bezeichnen. K tritt dann auch an Stelle von J in der Bedingung (1) auf.

einem Mg-Atom im Zustande ^3P und einem H-Atom im Zustande ^2S neben MgH-Molekülen in Quartettzuständen, die für die Prädissoziation nicht in Betracht kommen, MgH-Moleküle in einem $^2\Sigma$- oder $^2\Pi$-Zustand entstehen. Der $^2\Sigma$-Zustand ist der von uns als $^2\Sigma'$ bezeichnete und hat die erforderliche Symmetrieeigenschaft, die wir annehmen mußten, damit gerade die Linien des Q-Zweiges übrigbleiben. Der $^2\Pi$-Zustand, den wir zum Unterschied von dem bisher betrachteten $^2\Pi$-Zustand mit $^2\Pi'$ bezeichnen, ist wahrscheinlich der Anfangszustand des von Pearse (l. c.) als α bezeichneten Bandensystems, dessen Konvergenzgrenze, soweit man aus den wenigen bekannten Schwingungsniveaus extrapolieren kann, auch ungefähr mit der Prädissoziationsgrenze übereinstimmt. Offenbar spielt $^2\Pi'$ nur eine untergeordnete Rolle bei der Prädissoziation des Zustandes $^2\Pi$, denn sonst würde er auch das Verschwinden der Linien des Q-Zweiges bewirken.

Neben der Bande $v = 0 \rightarrow v = 0$ des β-Systems hat Pearse noch die Bande $v = 1 \rightarrow v = 1$ untersucht. Hier liegen alle Rotationsniveaus des Anfangszustandes oberhalb der Grenze der Prädissoziation, und folglich fehlen hier der P- und R-Zweig gänzlich, so daß nur ein Q-Zweig beobachtet wird.

Ein plötzliches Abbrechen einer Bande ist auch bei AlH von Eriksson und Hulthén und von Bengtsson und Rydberg* beobachtet. Hier handelt es sich um einen Übergang $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$. Die Rotationsniveaus von $^1\Pi$ scheinen hier oberhalb desjenigen Energiewertes die Möglichkeit zur Prädissoziation zu bekommen, der als Konvergenzgrenze des $^1\Sigma$-Zustandes fungiert. Doch brechen hier sowohl die Linien des P- und R-Zweiges als auch die des Q-Zweiges bei etwa demselben Wert der Rotationsquantenzahl ab. Nimmt man an, daß der $^1\Sigma$-Zustand zu einem normalen Al-Atom im ^2P-Zustand und einem normalen H-Atom im ^2S-Zustand gehört, so fungiert die Grenzstelle des $^1\Sigma$-Zustandes auch noch als Grenzstelle für einen $^1\Pi$-Zustand (sowie für Triplettzustände, die nicht von Interesse sind). Hier muß nun die Prädissoziation vornehmlich gerade in diesen unteren $^1\Pi$-Zustand erfolgen, denn der $^1\Sigma$-Zustand würde, ähnlich wie im Falle des MgH, nur eine Prädissoziation je eines Teilniveaus der Rotationsniveaus im oberen $^1\Pi$-Zustand bewirken können, so daß nur der P- und R-Zweig abbrechen würde. Wir sind geneigt, anzunehmen, daß es sich wirklich um zwei verschiedene $^1\Pi$-Zustände handelt, daß also der Anfangszustand der erwähnten AlH-Banden nicht zu einem normalen Al-Atom und einem normalen H-Atom gehört, entgegen der von Bengtsson und

* G. Eriksson u. E. Hulthén, ZS. f. Phys. **34**, 775, 1925; E. Bengtsson und R. Rydberg, ebenda **59**, 540, 1930.

Rydberg (l. c.) vertretenen Auffassung. Diese bringt auch eine sehr flache Energiekurve für diesen Zustand mit sich, wie aus einer von ihnen angegebenen Figur ersichtlich, was mit dem Wert der Schwingungsfrequenz nicht vereinbar scheint. In einer mir freundlicherweise von Herrn Hulthén im Manuskript zugesandten Arbeit von Herrn Stenvinkel wird das Auftreten der von den oberhalb der Prädissoziationsgrenze gelegenen diffusen Niveaus des $^1\Pi$-Zustandes ausgehenden Bandenlinien bei hohem Gasdruck gedeutet.

Auch bei CaH ist nach Mulliken und Hulthén* ein Abbrechen von Banden beobachtet. Nach Grundström und Hulthén** kommt auch hier nur Prädissoziation (im Gegensatz zu dem in § 1 diskutierten Rotationszerfall) in Betracht.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universität.

---

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 509, 1925; E. Hulthén, ebenda **29**, 97, 1927.

** B. Grundström und E. Hulthén, Nature **125**, 634, 1930.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.)

Versuche an bewässerten Steinsalzkristallen.

Von **E. Schmid** und **O. Vaupel** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 1. April 1930.)

Änderung von Dichte und Gitterkonstante durch Bewässerung konnten nicht nachgewiesen werden. Die Ritzhärte steigt erheblich an.

In einer früheren Arbeit* haben wir auf Grund von Versuchen über den Joffeeffekt die Vermutung ausgesprochen, daß die erhöhte Festigkeit bewässerter Kristalle durch eindringendes Wasser verursacht sei. Eine restlose Erklärung der experimentellen Ergebnisse schien nämlich nach keiner der beiden bisher vorgebrachten Ansichten möglich. (Joffé: Beseitigung oberflächlicher Störungen, wie Risse, Spannungsanhäufungen; Polanyi: Reißverfestigung zufolge vorausgegangener plastischer Deformation.) Unsere Annahme hingegen war jedenfalls mit keiner der Beobachtungen im Widerspruch.

Weitere Versuche zu einer unmittelbaren Feststellung des in den Kristall eingedrungenen Wassers sind bisher negativ verlaufen (Dichte, Gitterkonstante**). Eine technologische Festigkeitseigenschaft, die wir ebenfalls untersuchten, die Ritzhärte, zeigte hingegen eine deutliche Erhöhung nach der Bewässerung der Kristalle, die allerdings hinter dem entsprechenden Anstieg der Zerreißfestigkeit doch noch erheblich zurückbleibt.

1. Dichte: Das Ergebnis der Dichtebestimmung*** an fehlerfreien Spaltstücken im Ausgangszustand und nach etwa 80% Ablösung ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Für zwei verschiedene Kristallmaterialien sind Mittelwerte aus je vier Bestimmungen und ihre mittleren Fehler verzeichnet. Die Mittelwerte bleiben innerhalb von 0,2 ‰ konstant.

---

* E. Schmid und O. Vaupel, ZS. f. Phys. **56**, 308, 1929.

** Versuche an im Ausgangszustand völlig wasserfreien Schmelzflußkristallen stehen allerdings noch aus. Nachtrag bei der Korrektur: Wir konnten solche Versuche mittlerweile an Kristallen, die wir der Freundlichkeit der Herren A. Smekal und F. Blank verdanken, nachholen. Das Ergebnis ist dasselbe geblieben.

*** Auftriebmethode mit Benzol.

2. Gitterkonstante: Drehkristallaufnahmen von etwa $^1/_2$ mm dicken Stäbchen, die einerseits durch fortgesetzte Spaltung, andererseits durch Ablösung aus großen Spaltstücken desselben Kristalls erhalten worden waren, ergaben innerhalb der erreichten Genauigkeit von 0,2 $^0/_{00}$ identische Werte für die Gitterkonstante.

Tabelle 1. Dichtebestimmung bewässerter Steinsalzkristalle.

Material	Dichte/Dichte des Benzols	
	vor der Bewässerung	nach der Bewässerung
A	2,4634 (∓ 0,000 29)	2,4635 (∓ 0,000 65)
B	2,4698 (∓ 0,000 48)	2,4693 (∓ 0,001 65)

Diese Versuche zeigen somit, daß es sich bei dem vermuteten Eindringen von Wasser in den Kristall jedenfalls nur um sehr geringe Mengen handeln kann.

3. Ritzhärte: Die Bestimmung der Ritzhärte erfolgte mit Hilfe eines Martensschen Ritzhärteprüfers auf mikroskopisch fehlerfreien Teilen

Tabelle 2. Ritzhärte bewässerter Steinsalzkristalle.

Material	Belastung $^1/_2$ g		Belastung 1 g	
	Relative Strichbreite			
	vor d. Bewäss.	nach d. Bewäss.	vor d. Bewäss.	nach d. Bewäss.
A			12,3 (14)	8,7 (14)
			12,6 (13)	8,0 (14)
			13,3 (14)	
C	7,5 (3)	6,9 (5)	12,7 (3)	8,3 (6)
	6,4 (3)	5,8 (5)	13,1 (4)	8,2 (7)
	6,8 (4)	6,0 (5)		8,3 (7)
	7,1 (5)	7,0 (5)	8,1 (5)	7,6 (4)
	6,1 (5)		13,0 (5)	
			13,3 (6)	
			13,0 (5)	
D	5,4 (4)	6,0 (7)	11,8 (7)	7,7 (7)
	6,4 (5)	5,8 (5)	12,2 (6)	11,5 (7)
	6,3 (5)		13,6 (6)	
			13,5 (7)	
Mittelwerte	**6,50**	**6,25**	**12,51**	**8,53**

von Würfelspaltflächen in Richtung der Würfelkanten. Der Grad der Ablösung betrug wieder etwa 80%. Im abgelösten Kristall wurde stets eine der im Ausgangskristall benutzten Würfelfläche parallele Fläche durch Spaltung freigelegt und vermessen. Die Ergebnisse der an drei ver-

schiedenen Kristallmaterialien durchgeführten Messungen sind in Tabelle 2 enthalten*. Außer der die Ritzhärte kennzeichnenden Strichbreite (in Mikrometerpartes) bei Belastungen des Diamanten mit $^1/_2$ und 1 g ist eingeklammert auch die Anzahl der dem eingetragenen Mittelwert zugehörigen Einzelmessungen angegeben. Eine durch die Bewässerung bewirkte Erhöhung der Ritzhärte tritt besonders bis 1 g Belastung klar zutage. Die Strichbreite nimmt hier um über 30% ab.

* Bei diesen Messungen sind wir von Herrn J. Böhme, dem Erbauer des ersten Martensschen Ritzhärteprüfers, auf das beste unterstützt worden. Wir sagen ihm auch hier unseren herzlichsten Dank.

Über die Bandenspektren der Zn- und Cd-Dämpfe.

Von S. Mrozowski in Warschau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1930.)

Es wurden die Bandenspektren der Zn- und Cd-Dämpfe in Absorption und Emission erforscht und ihre Ähnlichkeit mit dem Hg-Bandenspektrum analysiert. In der Zn-Dampfabsorption wurde eine von Mohler und Moore entdeckte Bandenfolge vervollständigt und ihre Konvergenzgrenze bestimmt; es wurde weiter der Einfluß der Überhitzung auf die Bandenfluoreszenz des Cd-Dampfes studiert und auch nach den besten Bedingungen für das Hervortreten der Bandenemission im Zn- und Cd-Dampfe bei elektrischen Entladungen gesucht. Endlich wurde versucht, auf Grund des ganzen bekannten Beobachtungsmaterials und unter Voraussetzung zweier allgemeiner Annahmen, die die Zweiatomigkeit der Bandenträger und die Gültigkeit der atomaren Auswahlregeln in diesen Bandenspektren betreffen, eine Zuordnung der Zn-, Cd- und Hg-Banden zu bestimmten Atomübergängen durchzuführen, wobei man für die Quecksilberbanden auf eine früher vom Verfasser angegebene Zuordnung zurückgeführt wird.

Einleitung. Es ist die Absicht des Verfassers, in dieser Arbeit zu zeigen, daß die von ihm vorgeschlagene Zuordnung der Absorptions- und Emissionsbanden des Quecksilberdampfes zu den einzelnen Atomübergängen* auf die Zn- und Cd-Banden konsequent erweitert und wie im Falle der Quecksilberbanden auch hier Molekülniveauschemata angegeben werden können.

Die Bandenspektren der Zn- und Cd-Dämpfe sind mehrmals Gegenstand der Forschung gewesen. Das Cd-Bandenspektrum ist nicht viel weniger bekannt als das Quecksilberbandenspektrum; sein Fluoreszenzspektrum wurde von Kapuściński sehr sorgfältig untersucht**, eingehende Beobachtungen über das Absorptionsspektrum haben Mohler und Moore***, Jabłoński**** u. a. veröffentlicht. Im Falle des Bandenspektrums des Zn-Dampfes waren aber alle bisherigen Beobachtungsergebnisse ungenügend, um eine Zuordnung durchführen zu können. In Absorption wurden die Zn-Banden z. B. von Mohler und Moore (l. c.) und von Winans† untersucht, in Emission gab es nur einige Beobachtungen Volkringers†† in

---

* ZS. f. Phys. **50**, 657, 1928; **55**, 338, 1929; **60**, 410, 1930.
** C. R. Soc. Pol. de Phys. **8**, 5, 1927.
*** Journ. Opt. Soc. Amer. **15**, 74, 1927.
**** ZS. f. Phys. **45**, 878, 1927; C. R. Soc. Pol. de Phys. **3**, 357, 1928.
† Phil. Mag. **7**, 555, 1929.
†† C. R. **186**, 1717, 1928.

der Ringentladung. Es ist aber in der letzten Zeit Kapuściński gelungen, die Bandenfluoreszenz des Zn-Dampfes zu erregen*; andererseits hat der Verfasser einige Versuche angestellt, welche die Vervollständigung unseres Wissens über das Absorptionsspektrum des Zn-Dampfes zum Ziel hatten. Die Ergebnisse dieser und auch anderer Versuche des Verfassers, die teilweise nur eine Nachprüfung der Resultate älterer Arbeiten waren, werden bei der Besprechung der einzelnen Banden mitgeteilt.

§ 1. Die Absorptionsbanden. Die ungefähr 12 cm langen zylindrischen, mit plangeschliffenen Fenstern versehenen Absorptionsrohre aus Quarz wurden nach der bekannten Methode angefertigt: sie wurden wochenlang bei 850° C ausgeheizt und unter Hochvakuum gehalten, dann nach Hineindestillieren des Zn- oder Cd-Metalls (es wurden die Präparate „Kahlbaum" benutzt) bei Fernhalten des Quecksilberdampfes (durch Eintauchen einer U-Röhre in eine CO_2-Äthermischung) und bei ständigem Auspumpen zugeschmolzen. Als kontinuierlichen Grund für die Absorptionsbeobachtungen wurde das Licht einer Magnesiumflamme oder einer mit einem 6 kV-Transformator (2 Kilowatt) betriebenen Wasserstofflampe benutzt. Die Aufnahmen wurden mittels eines Quarzspektrographen von Leiss (kleines Modell) und von Jobin und Yvon (mittelgroß) gewonnen.

In der Fig. 1 sind die Absorptionsbandenspektren der drei Metalldämpfe Hg, Cd und Zn schematisch dargestellt. Als Abszisse wurde die Frequenz gewählt; gleichzeitig wurden die Zeichnungen so gegeneinander verschoben, daß die kurzwelligen Resonanzlinien der drei Elemente übereinander zu liegen kommen. Es muß bemerkt werden, daß die Intensitätsverhältnisse nicht genau wiedergegeben sind, da die relativen Intensitäten nicht gut bekannt sind; auch wurde dies der Übersichtlichkeit wegen getan, weil die Intensitätsunterschiede zwischen den Banden sehr groß sind und die Ähnlichkeit der drei Spektren der Fig. 1 nicht so deutlich zutage treten würde. Aus der Fig. 1 ersieht man sofort, welche Banden einander entsprechen; sie wurden auch mit denselben Buchstaben bezeichnet.

Die für den Quecksilberdampf gezeichneten Absorptionsbanden sind die allbekannten Banden: (α), die 2540 Å-Bande, auf deren langwelliger Seite das von Mohler und Moore und von Rayleigh entdeckte Bandensystem liegt; (β), die Woodschen Banden bei 2345 Å, mit denen das Rayleighsche Bandensystem (γ) (2340 bis 2297 Å) sich teilweise überdeckt; (δ) ist die die zweite Resonanzlinie umfassende 1850 Å-Absorptionsbande.

---

* Vorläufige Mitteilung: Wszechświat **2**, 69, 1930.

Das Cd-Absorptionsspektrum besteht aus der in eine etwas unsymmetrische Bande verbreiterten 3261 Å-Resonanzlinie (α), dann aus einer schwachen, stark unsymmetrischen 3178 Å-Bande (β); weiter gibt es eine starke unsymmetrische Bande (δ) bei der kurzwelligen Resonanzlinie 2288 Å, auf deren langwelliger Seite ein nach kurzen Wellenlängen konvergierendes Bandensystem (γ)* hervortritt. Weiter nach Ultraviolett liegen noch eine gegen die letzten (δ) viel schwächere, auch unsymmetrische 2212 Å-(ε)- und eine von Jabłoński zum erstenmal beobachtete symmetrische 2116 Å-(η)-Bande. Daß die (α)-, (δ)-, (ε)- und (η)-Banden dem Cd-Dampf,

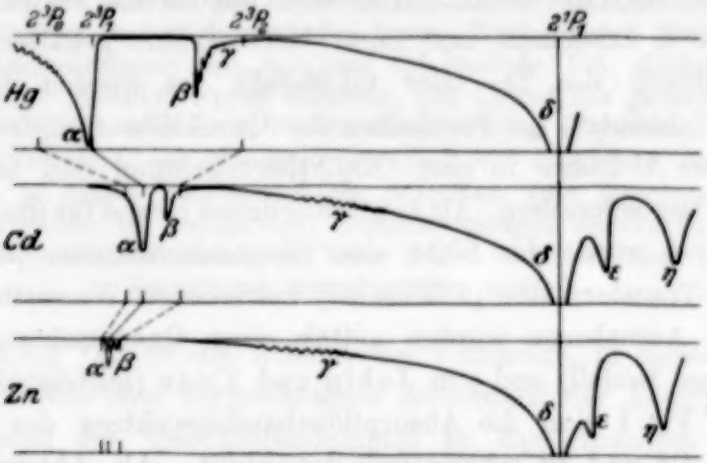


Fig. 1. Graphische Darstellung der Absorptionsspektren der Hg-, Cd- und Zn-Dämpfe.

und nicht etwaigen Verunreinigungen zugeschrieben werden müssen, kann als sicher gelten. Bis vor kurzem war nur der Ursprung der (β)- und (γ)-Banden nicht gesichert. Es hat aber der Verfasser die (β)-Bande in ganz reinem Cd-Dampf (fremde Absorptionslinien — z. B. des Tl oder Zn, wie es in den Versuchen von Jabłoński der Fall war**, wurden nicht beobachtet) mit großer Intensität beobachtet (Fig. 2), so daß die von Jabłoński hervorgehobene Unsicherheit über ihren Ursprung wegfällt.

Es haben weiter Kapuściński und Jabłoński*** gezeigt, daß die Vermutung von Walter und Barratt**** über die Träger des Bandensystems (γ) nicht richtig ist und daß dieses Bandensystem reinem Cd-Dampf zugehört. Kürzlich haben aber Barratt und Bonar† eine Arbeit ver-

* Warum es mit dem Buchstaben (γ) bezeichnet wurde, obwohl es den Rayleighschen Banden (γ) vom Hg-Dampf nicht zu entsprechen scheint, wird weiter unten auseinandergesetzt.

** C. R. Soc. Pol. de Phys. **3**, 357, 1928.

*** ZS. f. Phys. **57**, 692, 1929.

**** Proc. Roy. Soc. **122**, 201, 1928.

† Phil. Mag. **9**, 519, 1930. Ich bin Herrn Dr. Kapuściński Dank schuldig, daß er meine Aufmerksamkeit auf diese Arbeit gelenkt hat.

öffentlicht, in der sie die Meinung aussprechen, daß dies Bandensystem den Bi_2-Molekülverunreinigungen zugeschrieben werden muß. Dabei haben sie sich auf zwei experimentelle Tatsachen gestützt: erstens, daß das Bandensystem (γ) nur gleichzeitig mit der 3067 Å-Bi-Absorptionslinie hervortritt, und zweitens, daß die gemessenen Wellenlängen der (γ)-Banden ungefähr mit den Ausmessungen der Bi-Dampfbanden von Narayan und Rao stimmen. Was den ersten Punkt betrifft, so muß bemerkt werden, daß die Cd-(γ)-Banden vom Verfasser beobachtet wurden, ohne daß etwaige Spuren von der 3067-Absorptionslinie bemerkbar geworden wären (vgl. Fig. 2). Zweitens kann man die Übereinstimmung einiger Wellenlängen der (γ)-Bandenfolge und der Bi-Banden als einen reinen Zufall ansehen. In der Vergleichstabelle wurden von den genannten Verfassern, wahrscheinlich versehentlich, einige von den von Jabłoński gemessenen Banden ausgelassen (2717, 2686, 2665, 2650 Å); dieser Fehler macht die Übereinstimmung ganz illusorisch, weil es z. B. kein Wellenlängenmeßfehler (dank dem diffusen Charakter der Banden) sein kann, wenn in dem Wellenlängenintervall 2740 bis 2670 Å im Cd-Dampf neun Banden, im Bi-Dampf dagegen nur sieben Banden beobachtet werden*.

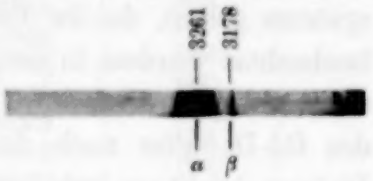


Fig. 2.
Die langwelligen Absorptionsbanden des Cd-Dampfes.

Es gibt noch eine Anzahl sehr schwacher Banden, die oftmals beobachtet worden sind, sie treten aber in den einzelnen Versuchen mit schwankenden Intensitäten auf, und man weiß nicht, ob sie nicht Verunreinigungen zugeschrieben werden müssen.

Das Zn-Bandenspektrum ist dem oben besprochenen ganz analog, es treten aber die Banden (α) 3076 Å (verbreiterte Resonanzlinie) und (β) 3050 Å relativ zur Bande (δ) 2139 Å viel schwächer hervor. Auch sind die beiden ersten Banden unsymmetrisch, die zweite jedoch viel weniger als bei Cd-Dampf; vielleicht stammt dieser Unterschied daher, daß sie nicht bei sehr hohen Dampfdrucken erforscht werden konnten. Dann kommt die sehr starke unsymmetrische (δ)-Bande, auf deren langwelliger Seite ein

* Es liegt die Konvergenzgrenze der Bi-Banden weiter nach Ultraviolett als die der (γ)-Banden. Dies wäre von vornherein zu erwarten, da die von Barratt und Bonar aus der Jabłońskischen Konvergenzgrenzenbestimmung berechnete Dissoziationswärme des Bi_2-Moleküls (18,5 kcal/mol) zu niedrig zu sein scheint. Es wäre dann die Verdampfungswärme der Bi_2-Moleküle ungefähr 67 kcal/mol, was im Vergleich mit der Verdampfungswärme der Atome — 42,7 kcal/mol (Tables Int. de Const. II, S. 111) bei den Beobachtungstemperaturen nur sehr geringe Molekülkonzentrationen geben könnte.

Bandensystem liegt. Im weiteren Ultraviolett liegen die von Winans beobachtete (l. c.) 2064 Å-(ε)- (unsymmetrische) und die 2002-Å-(η)- (symmetrische) Bande.

Die Banden (α), (δ), (ε) und (η) gehören sicherlich dem reinen Zn-Dampf an. Das Bandensystem (γ) wurde von Mohler und Moore entdeckt (l. c.), es wurde später von Walter und Barratt der ZnO-Verunreinigung zugeschrieben (l. c.). Kapuściński und Jabłoński haben gezeigt, daß die Beobachtungen von Walter und Barratt im Falle des Cd-Dampfes nicht richtig sind; dasselbe könnte wohl auch im Falle dieses Bandensystems gelten, da die Banden vom Verfasser in einem Absorptionsrohr beobachtet wurden, in dem die Anwesenheit von ZnO in größeren Mengen ausgeschlossen erscheint. Diese Banden sind [wie auch die (γ)-Banden des Cd-Dampfes nach den Versuchen des Verfassers] bei verschiedenen Dichten leicht zu erhalten; wenn die Dampfdichte sehr hoch wird [es wurden Temperaturen bis 1150° C (Zn) und 1050° C (Cd) angewandt], so muß man nur die Aufnahmezeit stark verlängern, damit das kontinuierliche Spektrum auf der Platte merkbare Schwärzung geben kann. Dies zeigt, daß mit der Dichte des Dampfes die Intensitäten der (γ)-Banden und der ihnen überlagerten kontinuierlichen Absorption sich ähnlich verändern, und daß die Verkürzung des Absorptionsrohres durch die Vergrößerung der Dampfdichte aufgehoben werden kann.

Dank dieser Tatsache ist es dem Verfasser gelungen, das Bandensystem (γ) zu erweitern, obwohl das benutzte Absorptionsrohr relativ kurz war. In der Tabelle 1 sind die vom Verfasser ausgemessenen Wellenlängen der (γ)-Banden angegeben; es sind Mittelwerte aus einigen Messungsreihen. In der dritten Spalte stehen zum Vergleich die von Mohler und Moore (M. M.) und von Walter und Barratt (W. B.) angegebenen Wellenlängen (nur die beiden letzten Ziffern); weiter die nach Spalte 2 berechneten Schwingungszahlen und Schwingungsdifferenzen. Mohler und Moore glauben, daß ihre Werte bis auf 1 Å genau sind; das ist aber nicht richtig, weil die Banden diffus sind und die Einstellung des Mikrometerfadens auf die Mitte der Bande weitgehend subjektiv ist. Daher stammen auch die Differenzen der Zahlenwerte. In Fig. 3 wurde die Bandenkonvergenzstelle dieses Bandensystems nach der Kuhnschen Methode ermittelt; sie liegt bei ungefähr 43300 cm^{-1}, also bei ungefähr 2310 Å.

Was die Bande (β) betrifft, so wurde sie von verschiedenen Forschern mit derselben Intensität relativ zur Bande (α) beobachtet. Sie wird also wahrscheinlich dem Zn-Dampf zugehören. Anders steht die Sache mit der zwischen 3000 und 2900 Å von Mohler und Moore beobachteten

Bandengruppe; sie wurde von Walter und Barratt den ZnCl-Molekülen zugeschrieben. Daß sie wirklich einer Verunreinigung angehört, folgt aus

Tabelle 1.

Nr.	λ	(M. M.)	(W. B.)	ν	$\Delta\nu$
1	2688			37203	
2	2669			37467	264
3	2653		(54)	37693	226
4	2637	(36)	(39)	37922	227
5	2622	(22)	(23)	38140	218
6	2608	(08)	(08)	38343	203
7	2595	(94)	(93)	38536	197
8	2583	(82)	(81)	38716	180
9	2571	(71)	(69)	38896	180
10	2560	(59)	(58)	39063	167
11	2550	(51)	(49)	39216	153
12	2540		(39)	39370	154
13	2531			39510	140
14	2522			39650	140
15	2513			39794	144
16	2505			39920	126
17	2497			40050	130
18	2489			40177	127
19	2482			40290	113
20	2475			40405	115
21	2468			40518	113
22	2461,5			40626	108

den Versuchen des Verfassers: obwohl in dem benutzten Absorptionsrohr schwache Spuren von Silber- und Quecksilberdampf und einer etwas größeren

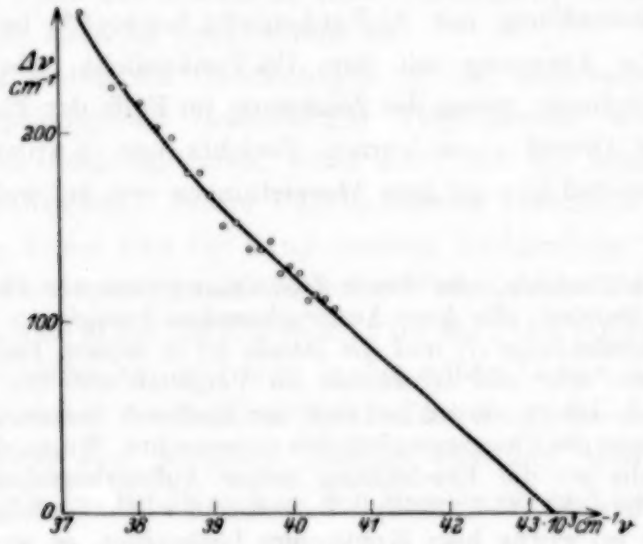


Fig. 3.

Menge von Cd-Dampf vorhanden waren (es wurden die sehr schwachen Absorptionslinien 3382, 3283, 3261, 2537 und die etwas stärkere und ver-

breiterte 2288 Å-Linie beobachtet), trat diese Bandengruppe nur bei sehr hohen Dampfdichten hervor, wenn schon die Bande (β) leicht sichtbar war. Diese Bandengruppe wurde aber von Mohler und Moore bei viel kleineren Dichten beobachtet, wenn die Bande (β) noch nicht hervortrat. Es haben daher wahrscheinlich die letztgenannten Forscher ein stark verunreinigtes Absorptionsgefäß benutzt.

Aus der graphischen Darstellung der Absorptionsspektren kann man eine interessante Tatsache ersehen: beim Übergang vom schwereren zum leichteren Element bleiben die Lagen der Banden (α) und (β) relativ zu den Atomspektrallinien $2\,^3P - 1\,^1S_0$ ungeändert; es verringern sich gleichzeitig die Triplett- und Bandenabstände. Es ist daher möglich, daß die Banden (α) im Cd- und Zn-Dampf nicht reine stoßverbreiterte Resonanzlinien*, sondern echte, der 2540 Å-Hg-Dampfbande entsprechende, sehr nahe den Resonanzlinien liegende Banden sind. Es ist dem Verfasser nicht gelungen, diese Frage infolge der zu kleinen Spektrographendispersion zu beantworten, es scheint aber aus Analogiegründen, daß diese Banden wenigstens teilweise wahre Molekülbanden sein müssen.

§ 2. Die Emissionsbanden. Es ist sehr schwer, eine allgemeine graphische Darstellung der Emissionsbanden anzugeben, weil die Intensitätsverhältnisse in den Banden stark von den Anregungsbedingungen abhängen. Es wurde daher der Fall der Fluoreszenzanregung mit einer Strahlung, die in der Bande (δ) absorbiert wird (ganz nahe der Resonanzlinie), gewählt, weil dann alle Banden erregt werden (Fig. 4). Beim Quecksilberdampf tritt dies bei Bestrahlung mit Al-Funkenlicht hervor**; bei Cd und Zn entspricht es der Anregung mit dem Cd-Funkenlicht (alle Dämpfe bei relativ kleinen Dichten), wobei die Zeichnung im Falle der Fluoreszenz des Zn-Dampfes auf Grund eines kurzen Berichts von Kapuściński ausgeführt wurde, so daß hier größere Abweichungen von der wahren Banden-

* Quasimolekülbanden, oder durch Zusammenwirken von Stoß und Strahlung entstehende Banden; alle diese Ausdrucksweisen bezeichnen aber dasselbe.

** Daß die Bandenfolge (f) und die Bande (e) in diesem Falle auch erregt werden, wenn auch sehr viel schwächer im Vergleich mit der Anregung im 2100 Å- bis 1950 Å-Gebiet, davon hat sich der Verfasser überzeugt, als er noch einmal das Abklingen des Fluoreszenzbündels untersuchte. Wegen dieser relativen Intensitätsschwäche ist die Erscheinung seiner Aufmerksamkeit früher entgangen (ZS. f. Phys. **50**, 657, 1928). Zwischen der Bandenfolge (f) und der Fluoreszenzbande (g) wurde kein Kontinuum beobachtet, es wurde aber aufgezeichnet, weil es dem Verfasser aus Analogiegründen scheint, daß dieses Kontinuum nur infolge seiner Schwäche bisher in Fluoreszenz nicht beobachtet wurde (starke Absorption des Quarzes). Es wurde jedoch im Quecksilberbogenspektrum von Schmidt (ZS. f. Phys. **31**, 475, 1925) beobachtet.

verteilung vorkommen können. Im Falle des Cd-Dampfes ist in der Fig. 4 noch eine kurzwellige Bande h, die in elektrodenloser Entladung von Kapuściński, in Fluoreszenz von Jabłoński gefunden wurde, angeführt; sie wird im eigenen Absorptionsgebiet (η) angeregt. Obwohl in unmittelbarer Nähe der Resonanzlinie $2\,^1P_1 - 1\,^1S_0$ immer bei nicht sehr kleinen Dichten ein Intensitätsminimum hervortritt, wurde dies in der Zeichnung nicht wiedergegeben, weil es wahrscheinlich nur vom Reabsorptionseffekt stammt. Wie im Falle der Absorption kann man auch in der Fluoreszenz des Cd-Dampfes nicht entscheiden, ob die langwellige Resonanzlinie nur verbreitert hervorkommt, oder ob sie eine wahre Molekülbande ist. Es wurde

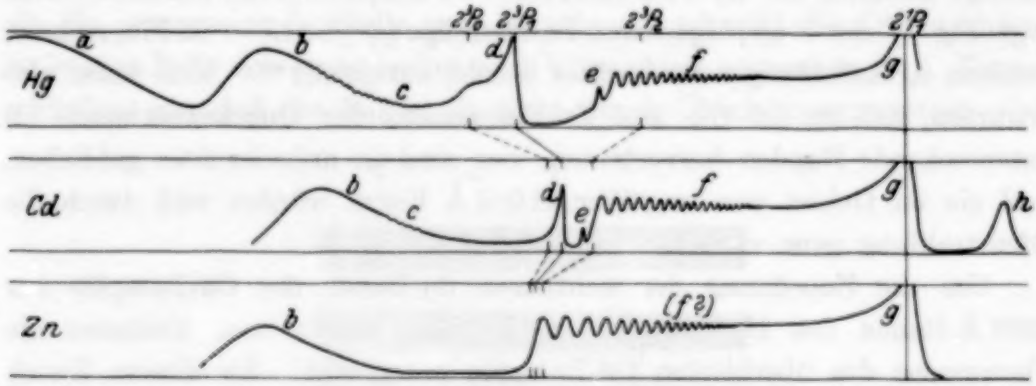


Fig. 4. Graphische Darstellung der Emissionsbandenspektren der Hg-, Cd- und Zn-Dämpfe.

die Resonanzlinie 3076 Å des Zn-Dampfes in der Fig. 4 nicht angemerkt, weil aus Kapuścińskis Mitteilung nicht hervorgeht, ob sie eine schmale Bande oder eine einfache Spektrallinie ist.

Sehr stark treten die Bandenfolgen (f) bei Fluoreszenzerregung im eigenen Absorptionsgebiet (kurzwelliger Teil) hervor, wobei alle langwelligen Banden auch auftreten, wenn auch mit ein wenig veränderten Intensitätsverhältnissen. In der Cd-Fluoreszenz verschiebt sich die langwellige Grenze dieser van der Lingenschen Bandenfolge nach kürzeren Wellen, wenn die Anregung nach längeren Wellen rückt, eine ganz analoge Erscheinung, wie sie in der Hg-Fluoreszenz bei der Steubingschen Bande (f) bekannt ist. Gleichzeitig aber tritt in demselben Gebiet des Cd-Dampfes eine starke Reemission der fremden Spektrallinien auf, die aber nicht scharf, sondern in Form von schmalen Banden emittiert werden*. Solche Reemission wurde im Hg-Dampf in den Banden (d) und (g) beobachtet**,

* Siehe die Arbeit von Kapuściński, Anmerkung **, S. 314 oder ZS. f. Phys. **41**, 214, 1927.

** Vgl. A. Terenin, ZS. f. Phys. **31**, 26, 1925.

es ist weiter vom Verfasser vermutet worden*, daß sie auch in der Rayleighschen Bandenfolge (γ) vorhanden sein muß; sie tritt aber nach den Versuchen des Verfassers in der Steubingschen Bande (f) sicher nicht hervor. Diese Bemerkung wird uns weiter sehr wichtig sein (§ 4). Die Bandenfolge (f) im Falle des Zn-Dampfes wurde mit einem Fragezeichen versehen, da, wie weiter gezeigt werden wird, es nicht sicher zu sein scheint, ob sie den Banden (f) im Hg- und Cd-Dampf entspricht.

Aus der Fig. 4 ist erkennbar, daß die sichtbaren (b)-Fluoreszenzbanden des Cd- und Zn-Dampfes nicht der sichtbaren Quecksilberbande (a) entsprechen, sondern der ultravioletten 3300 Å-Bande, wobei die treppenförmige Struktur der (b)-Cd-Bande, die von Kapuściński bemerkt wurde (vgl. Fig. 4) der Rayleighschen Bandenfolge (c) (die nicht in Fluoreszenz, sondern in Entladungen beobachtet wurde) entspricht**. Man kann also erwarten, daß in der Cd- und Zn-Fluoreszenz der Quecksilberbande (a) entsprechende Banden hervortreten, nur sind sie unbeobachtet geblieben, weil sie im Gebiet von ungefähr 11000 Å liegen würden und durch die Ofenstrahlung ganz verdeckt sein müssen.

Um die Zuordnung der sichtbaren (b)-Bande des Cd-Dampfes zur 3300 Å-Bande des Hg-Dampfes zu prüfen, wurde vom Verfasser die Fluoreszenz des überhitzten Cd-Dampfes untersucht. Zu diesem Zweck wurde das Absorptionsrohr mit einem Ansatzrohr versehen, das mit einem zweiten Ofen umgeben wurde. Es ist bekannt, daß die (a)- und (b)-Banden des Hg-Dampfes bei der Überhitzung ganz verschiedenes Verhalten zeigen: die Bande (a) wird schon durch 200° C Überhitzung gänzlich zerstört, die Bande (b) wird bei kleiner Überhitzung verstärkt, bei sehr starker geschwächt, sie ist aber sehr schwer gänzlich zu zerstören. Das Verhalten der sichtbaren (b)-Cd-Fluoreszenzbande, die bei meinen Versuchen mit Cd- und Cu-Funkenlicht erregt wurde, hat von Anfang an gezeigt, daß die vermutete Zuordnung richtig ist: wenn das Ansatzrohr die konstante Temperatur von ungefähr 720° C hatte und die Temperatur des zweiten Ofens, in dem die Fluoreszenz beobachtet wurde, bis zu 1000° C erhöht wurde, so war das Fluoreszenzbündel immer noch sichtbar, so daß diese Bande (b) gewiß durch 280° C Überhitzung nicht zerstört wird. Ob sie bei kleinen Überhitzungsgraden einen Intensitätszuwachs zeigt, wurde mit einem kleinen Quarzspektrographen untersucht. Um die Aufnahmezeiten möglichst zu verkürzen (die Erhitzung der

* ZS. f. Phys. **55**, 338, 1929.

** Es ist daher nicht verwunderlich, daß der Verfasser, durch falsche Analogie geführt, in der sichtbaren Hg-Fluoreszenzbande der Kapuścińskischen analoge Struktur nicht finden konnte (ZS. f. Phys. **50**, 657, 1928).

Fluoreszenzröhre bis 1000° C zerstört sehr schnell ihre Vakuumverhältnisse), wurde der Spektrographenspalt relativ breit gewählt, und es wurde nicht sehr auf die Streuung des erregenden Strahlenbündels geachtet. Daher konnten Aufnahmezeiten von 10 bis 30 Minuten benutzt werden.

In Fig. 5 sind drei Aufnahmen dargestellt, von denen zwei Fluoreszenzspektren sind, das erste vom überhitzten Cd-Dampf bei der Temperatur 820° C, das zweite bei 970° C (in beiden Fällen war die Temperatur des Ansatzrohres 790° C, dieser Temperatur entsprach also der Dampfdruck des Cadmiums), und die dritte Aufnahme das Spektrum der Ofenstrahlung bei 980° C enthält. Aus einem Vergleich der Aufnahmen ersieht man, daß die Schwärzung der Bande (*b*) auf Aufnahme 2 sicher größer ist als die entsprechende Stelle auf Aufnahme 3, obwohl die Ofenstrahlung im letzten Falle sich etwas weiter nach Ultraviolett erstrecken muß. Daraus schließen wir, daß die Bande (*b*) nicht durch Überhitzung zerstört wird.

Fig. 5.

Ob sie im Vergleich zur Aufnahme 1 verstärkt ist, kann infolge der Unkenntnis der Schwärzungskurve der Platte nicht entschieden werden, es scheint aber dem Verfasser, daß tatsächlich Verstärkung stattfindet.

Es hat sich weiter ergeben, daß die Bandenfolge (*f*) nur bei höheren Dampfdrucken ein wenig durch die Überhitzung geschwächt wird; die Linienfluoreszenz (sichtbares Triplett $2\,^3S - 2\,^3P$) scheint verstärkt zu werden, dies ist aber sehr unsicher, weil der kontinuierliche Untergrund in verschiedenen Fällen verschiedene Intensität aufweist.

Weniger rein sind die Anregungsbedingungen der Bandenemission bei den elektrischen Entladungen. Es wurde im Quecksilberdampf beobachtet, daß die Erhöhung der Dampfdichte und Erniedrigung des Entladungspotentials und der Stromstärke das Hervortreten der Banden auf Kosten des Linienspektrums begünstigt*. Dasselbe findet auch nach den Ver-

* J. K. Robertson, K. A. MacKinnon und W. H. Zinn, Journ. Opt. Soc. Amer. **17**, 417, 1928; W. H. Crew und W. N. Thornton, ebenda **19**, 358, 1929. Es muß ausdrücklich betont werden, daß die Tatsache der Verstärkung

suchen des Verfassers im Falle der Entladung im Cd- und Zn-Dampf statt. Es wurde eine Reihe von Anordnungen benutzt (Außenelektroden und elektrodenlose Entladung), wobei der Stromkreis durch Hoch- und Kleinfrequenztransformatoren gespeist wurde.

Es hat sich ergeben, daß im Cd- und Zn-Dampf die Banden (*g*) stark angeregt werden, es tritt aber im Gebiet der Bande (*f*) nur schwache, kontinuierliche, nach langen Wellen an Intensität abnehmende Emission auf. Analog, wie im Hg-Dampf die Steubingsche Bande, wird auch hier bei elektrischen Entladungen die Bandenfolge (*f*) nicht beobachtet. Die sichtbaren Banden (*b*) treten wieder stark hervor; unter für die Bandenemission günstigen Bedingungen tritt im Cd-Dampf die Bande (*h*) hervor, die ihr analoge Bande im Zn-Dampf [2002 Å-Umkehrung der Absorptionsbande (η)] wurde nicht beobachtet, wahrscheinlich der Quarzprismenabsorption wegen. Es treten noch Intensitätsbuckeln in der kontinuierlichen Emission in Erscheinung (2500 bis 2700 Å im Cd-Dampf, 2400 bis 2600 Å im Zn-Dampf, der letzte wurde auch von Volkringer beobachtet), deren Entstehungsweise noch unklar ist. Es könnten vielleicht Grenzkontinua der Nebenserien sein. Im allgemeinen steigt die Intensität der Bandenemission mit dem Dampfdruck und sinkt bei Steigerung des Entladungspotentials; dies zeigt, daß die Banden hauptsächlich durch die relativ langsamen Elektronen angeregt werden.

§ 3. Zuordnung der Absorptionsbanden. Aus dem hier vorgelegten Tatsachenmaterial ist ersichtlich, daß die Bandenspektren der drei Elemente Hg, Cd und Zn ganz analog sind, und daß jede Bandenzuordnung für das eine Element auf die beiden anderen erweitert werden kann. Es muß aber gleichzeitig klar gelegt werden, woher die charakteristischen Unterschiede stammen. Obwohl im Falle des Hg-Bandenspektrums ein Versuch vom Verfasser gemacht worden ist, eine Zuordnung durchzuführen, werden wir diese Zuordnung nicht auf die Cd- und Zn-Banden direkt übertragen, sondern, uns auf allgemeine Gesichtspunkte stützend, versuchen, eine Zuordnung vom Anfang an durchzuführen. Daß wir auf die frühere Bandenzuordnung des Verfassers im Falle des Hg-Dampfes geführt werden, spricht dafür, daß diese Zuordnungsweise die richtige zu sein scheint.

---

der Banden bei Verkleinerung der Stromstärke die Rekombinationshypothese von Crew und Thornton nicht stützt, wie es die genannten Verfasser behaupten, sondern eher gegen sie spricht (vgl. z. B. F. L. Mohler, Phys. Rev. **31**, 187, 1928).

Wir nehmen an, daß die Bandenträger die zweiatomigen Moleküle sind, die wahrscheinlich Atommoleküle sind (keine gemeinsame Elektronenschale); wegen ihrer Homöopolarität werden einzelne Bandenzüge einzelnen Atomübergängen zugeordnet. Die Zuordnung muß mit den Bestimmungen der Dissoziationswärme im Einklang sein. Die gemessenen Dissoziationswärmen für die Moleküle Hg_2, Cd_2 und Zn_2 sind 17*, 24**, 29***. Im Falle des Hg-Dampfes genügt diese Bedingung für die Zuordnung der Bandenfolgen den $2\,^3P - 1\,^1S_0$-Atomübergängen, im Falle des Cd- und Zn-Dampfes ist sie aber ungenügend, weil die Energiedifferenzen der $2\,^3P$-Atomzustände im Vergleich zur Unsicherheit der Bandenkonvergenzbestimmung klein sind. Die Betrachtungen müssen durch andere ergänzt werden, die die Frage der relativen Intensitäten betreffen.

Da in den von uns betrachteten Molekülen wahrscheinlich das Elektron in einem Atom angeregt wird, das zweite Atom unangeregt bleibt, also während des ganzen Absorptions- und Emissionsprozesses kein magnetisches und mechanisches Moment hat (abgeschlossene S-Schale), so müssen in den Bandenspektren die Auswahlregeln der Atomübergänge ihre angenäherte Geltung beibehalten, mit einer kleinen Änderung infolge der großen Annäherung eines zweiten (abgeschlossenen!) Atoms****. Es müssen also in einem Element die höchsten Intensitäten in Absorption die dem $2\,^1P_1 - 1\,^1S_0$-Atomübergängen zugeordneten Banden haben, weiter die $2\,^3P_1 - 1\,^1S_0$-, $2\,^3P_2 - 1\,^1S_0$- und endlich $2\,^3P_0 - 1\,^1S_0$-Banden. Wenn wir aber von Element zu Element übergehen, so müssen die Interkombinationsbanden in der Reihenfolge Hg, Cd, Zn schnell an Intensität abnehmen. Es kann weiter nach der Condonschen Theorie (welche für die zweiatomigen Moleküle gültig ist) im Normalzustand des Moleküls ein oder zwei Absorptionsgebiete geben; wir werden die zweite Möglichkeit wählen, da die Beobachtung zeigt, daß die Bandenzahl größer als die Atomniveauzahl ist.

Wir werden die Absorptionsbande (δ) als das niedrigere Absorptionsgebiet des $2\,^1P_1 - 1\,^1S_0$-Übergangs auffassen†. Dann werden die Banden

---

* Vgl. die Arbeit des Verfassers S. 315.

** Vorläufige Mitteilung des Verfassers: Wszechświat **3**, 101, 1930; vgl. auch Kapuściński und Jabłoński, l. c.

*** Vorläufige Mitteilung des Verfassers: Nature **125**, 528, 1930. Erscheint demnächst in der ZS. f. Phys.

**** Eine ähnliche Annahme wurde schon öfters beim Vergleich der Intensitätsverhältnisse in den Molekülbanden- und in den Atomlinienspektren gemacht.

† Daß sie diesem Übergang zugehört, wird durch folgende Betrachtung nahegelegt: wenn wir solche Dichten des Cd- und Zn-Dampfes wählen, daß die Banden (δ) angenähert dieselbe Breite haben (bei denselben Aufnahmezeiten

(α) und (β) Interkombinationsbanden sein, da ihre Abstände und Intensitäten [relativ zur Bande (δ)] beim Übergang von Hg zum Cd und Zn abnehmen. Die stärkere (α)-Bande ordnen wir dem $2\,^3P_1 - 1\,^1S_0$-Übergang, die schwächere (β)-Bande dem $2\,^3P_2 - 1\,^1S_0$-Übergang zu. Wegen ihrer Lage relativ zu den Atomlinien müssen das die niedrigeren Absorptionsgebiete sein. Da der $2\,^3P_0$-Zustand stark metastabil ist, so kann die Absorptionsbande des dazugehörenden Atomübergangs im Cd und Zn nicht beobachtet werden, im Hg-Dampf wurde dagegen diese Bandenfolge mit kleiner Intensität beobachtet (Rayleighsche langwellige Bandenserie).

Was die höheren Absorptionsgebiete betrifft, so werden die stärksten Bandenserien dem $2\,^3P_1 - 1\,^1S_0$-Übergang zugehören. Im Falle des Hg-Dampfes zeigt die Dissoziationswärmemessung, daß die $2\,^3P_1 - 1\,^1S_0$-Bandenserie die Rayleighsche kurzwellige Absorptionsserie (γ) ist; im Cd- und Zn-Dampf kennen wir nur die (γ)-Bandenserien, die also demselben Elektronensprung zugeordnet werden müssen, andere Serien sind wahrscheinlich zu schwach, um beobachtbar zu sein. Aus der Konvergenzgrenzbestimmung dieser Bandenserien berechnet man die Dissoziationswärmen des Cd_2-Moleküls zu 24 kcal/mol (nach der Konvergenzgrenze 39050 cm^{-1} von Jabłoński*) und des Zn_2-Moleküls zu 31 kcal/mol (nach § 1), in ganz guter Übereinstimmung mit den Meßergebnissen des Verfassers.

Für die zwei kurzwelligen Absorptionsbanden (ε) und (η) kann man noch keine Zuordnung finden, weil die Absorptionsspektren weiter nach Ultraviolett noch unbekannt sind. Es ist möglich, daß sie höheren Anregungsstufen des Moleküls angehören. Wahrscheinlich wird für ihre Deutung die von Winans bemerkte Tatsache sehr wichtig sein, daß von ihnen nur die Bande (η) in Emission hervortreten kann, also einem umkehrbaren Prozeß entspricht**.

§ 4. Zuordnung der Emissionsbanden. Wenn wir jetzt zur Bandenemission übergehen und die Condonsche Theorie anwenden, so

---

und Absorptionsweglänge), so findet man, daß der Zn-Bande kleinere Dichte zukommt, derart aber, daß die Atomkonzentrationen angenähert dieselben sind. Wenn man annimmt, daß die prozentualen Molekülzahlen in beiden Dämpfen von derselben Ordnung sind, kommt man auf die angegebene Zuordnung, wenn man beachtet, daß wahrscheinlich die Atomabsorptionskoeffizienten für den $2\,^1P_1 - 1\,^1S_0$-Übergang in diesen Elementen angenähert dieselben sind (vgl. z. B. W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **50**, 701, 1928).

* C. R. Soc. Pol. de Phys. **3**, 357, 1928.

** Die von Winans (l. c.) angegebene Deutung der Bande (ε) ist aber mit Verfassers Messungen der Dissoziationswärme im Widerspruch.

sehen wir, daß wir drei mögliche Bandentypen beobachten können in Abhängigkeit vom Verhältnis der Lebensdauer des angeregten Moleküls zur Zeit zwischen zwei nacheinanderfolgenden Stößen. Wenn die Lebensdauer kurz ist, so wird die Absorption von Licht eines engen Spektralbereichs die Emission der Resonanzserie hervorrufen. Die Resonanzserie wird zwei Intensitätsmaxima haben, die den beiden Condonschen Parabelästen entsprechen; wenn die Parabel eine große Öffnung hat (was in den betrachteten Fällen zutrifft, und was wir leicht aus der Zuordnung der Absorptionsbanden herauslesen können), so kommt nur das eine Gebiet zur Geltung, dabei wird bei nicht sehr kurzer Lebensdauer die Resonanzserie durch Stöße zu einer Bande verbreitert, die die erregende Wellenlänge umgibt*. Wir haben also eine Reemission der eingestrahlten Spektrallinien; solche Reemission können wir nach der angenommenen Auswahlregel (§ 3) in den $2\,^1P_1 - 1\,^1S_0$- und $2\,^3P_1 - 1\,^1S_0$-Banden erwarten, es ist aber möglich, daß in der letzten Bande im Falle des Zn-Dampfes wegen der teilweisen Metastabilität des $2\,^3P_1$-Atomzustandes** die Reemission nicht hervortreten wird. Auf diese Frage werden wir gleich zurückkommen. In bester Übereinstimmung ist die Zuordnung der Absorptionsbanden (§ 3) mit der beobachteten Reemission im Hg-Dampf [(α)- und (β)-Banden] und im Cd-Dampf [(γ)-Bandenfolge].

Wenn die Lebensdauer des angeregten Moleküls von gleicher Ordnung wie die umgekehrte Stoßzahl ist, so werden die monochromatisch angeregten Moleküle sich im Moment der Strahlung schon in verschiedenen Oszillationszuständen befinden, und man bekommt dann ein Bandensystem, das den beiden Parabelästen entspricht. Und wieder kommt in den betrachteten Fällen nur der kurzwellige Ast zur Geltung, es wird also eine nach kurzen Wellenlängen konvergierende Bandenfolge beobachtet. Diese Erscheinung tritt in den (f)-Fluoreszenzbanden des Hg-, Cd- und Zn-Dampfes hervor. Im Falle des Hg-Dampfes zeigt die Konvergenzgrenze, daß die Bande dem $2\,^3P_2 - 1\,^1S_0$-Übergang zugeordnet werden muß; im Falle des Cd-Dampfes muß sie auch demselben Übergang zugeordnet werden, obwohl Jabłoński in ihr eine Umkehrung des Absorptionsbandensystems (γ) sehen will***. Jabłoński stützt seine Auffassung auf die Gleichheit der Wellenlängen der Absorptionsbanden (γ) und der (f)-Banden (von Jabłoński mit Cd II bezeichnet). Die Übereinstimmung der Wellenlängen ist gar

* Wenn die Oszillationsquanten klein sind, was im Falle der betrachteten Moleküle zutrifft. Vgl. auch S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **60**, 410, 1930.

** W. Prokofjew, l. c.

*** Siehe Anmerkung *, S. 326.

nicht genau (es gibt Differenzen, die größer als die möglichen Meßfehler sind) und nicht überzeugend, weil es ganz unverständlich ist, warum bei der Umkehrung in Emission nur die Hälfte der Banden hervortritt (wenn wir auch die wahrscheinlich durch die Funkenlinie 2749 Å verdeckte mitrechnen). Auch fällt die Konvergenzgrenze dieser (*f*)-Banden mit der der (*γ*)-Banden nicht zusammen, wie eine aufmerksame Betrachtung der Fig. 2 der Arbeit von Jabłoński lehrt. Die (*f*)-Bandenfolge (Cd II) hat eine Konvergenzgrenze bei 40400 cm^{-1}, dagegen konvergieren die Banden (*γ*) zur Grenze 39050 cm^{-1}. Wenn wir die (*f*)-Banden dem $2\,^3P_1 - 1\,^1S_0$-Übergang zuordnen würden, so bliebe kein Platz für die Reemission der Spektrallinien in diesem Gebiet.

Weiter hat Jabłoński eine zweite (*f*)-Bandenfolge, die von längeren Wellen erregt wird (Cd I), dem $2\,^3P_0 - 1\,^1S_0$-Übergang zugeordnet; diese Annahme läßt für die sichtbare Bande keinen Platz im Molekülschema. Es sind aber auch in der (*f*)-Hg-Bandenfolge zwei Serien bekannt, die dem Übergang $2\,^3P_2 - 1\,^1S_0$ gewiß zugehören, obwohl ihre Konvergenzgrenzen große Differenz aufweisen*. Daher ist der Verfasser geneigt, beide (*f*)-Serien dem $2\,^3P_2 - 1\,^1S_0$-Übergang zuzuordnen; die aus den Bandenkonvergenzen berechneten Dissoziationswärmen 26 und 20 kcal/mol stimmen ganz gut mit den Messungsergebnissen des Verfassers überein, wenn man die Unsicherheit der Konvergenzgrenzenbestimmung im Auge behält (besonders ist die Cd I-Serie kurz und daher die Dissoziationswärme zu klein).

Was die (*f*)-Emissionsbandenserie des Zn-Dampfes betrifft, so sind wir nicht imstande, zu beurteilen, welchem Atomübergang sie zugehört, weil der $2\,^3P_1$-Molekülzustand metastabil sein kann. Wenn wir in der (*γ*)-Absorptionsbandenfolge keine Reemission beobachten werden, so werden wir die (*f*)-Bande dem $2\,^3P_1 - 1\,^1S_0$-Übergang zuschreiben, sie wird dann eine Bande sein, die den Hg- und Cd-(*f*)-Banden nicht entspricht; wenn aber Reemission bemerkt wird, so wird man es mit einer $2\,^3P_2 - 1\,^1S_0$-Bandenfolge zu tun haben. Dieser Unsicherheit wegen wurde die Zn-Bande mit einem Fragezeichen versehen. Es muß zurzeit abgewartet werden, ob die Versuche von Kapuściński auf diese Frage eine Antwort geben werden.

Wenn wir jetzt zu sehr langlebigen angeregten Molekülen übergehen, so bemerkt man gleich, daß Banden von merklicher Intensität nur aus den niedrigsten Oszillationszuständen emittiert werden. Von diesen Oszillationszuständen ausgehend können zwei Banden emittiert werden. Es ist klar, daß wir die langwelligsten Emissionsbanden (*a*) und (*b*) samt der Struktur (*c*)

* Siehe Anmerkung *, S. 322.

dem $2\,^3P_0 - 1\,^1S_0$-Übergang zuordnen werden. Es könnten auch zwei ähnliche Banden im Zn-Dampf hervortreten, die mit dem $2\,^3P_2 - 1\,^1S_0$-Übergang verknüpft wären, wenn der $2\,^3P_2$-Zustand genügend langlebig wäre. Da diese aber nicht hervortreten, so ist es wahrscheinlich, daß die Reemission der Spektrallinien im (γ)-Absorptionsgebiet stattfinden muß.

Da die Scheitel der $2\,^3P_0 - 1\,^1S_0$-Parabeln nach höheren Oszillationsquantenzahlen verschoben sind (was im Falle des Hg-Dampfes aus der Lage der Absorptionsbanden hervorgeht), so werden in Emission die der Mitte der Parabel entsprechenden Banden beobachtet, ihre Konvergenzgrenze muß gegen die wahre Dissoziationsgrenze nach langen Wellen verschoben sein, was tatsächlich von Rayleigh im Hg- und von Kapuściński im Cd-Dampf (die Konvergenzgrenze der (c)-Banden liegt bei 29000 cm^{-1}] beobachtet wurde.

Schlußfolgerungen. Wir haben also eine Zuordnung der Banden der Hg-, Cd- und Zn-Dämpfe durchgeführt, wobei wir uns auf zwei Grundannahmen stützten: daß die Bandenträger zweiatomige Moleküle sind (diese Annahme wird bei den Dissoziationswärmemessungen auch gemacht), die eine van der Waalssche Bindung haben, und daß die Auswahlregeln der Atomübergänge angenäherte Gültigkeit in diesen Molekülen beibehalten*. Man kann daher Molekülniveaus aufzeichnen; da wir aber im Falle des Hg-Dampfes auf die früher vom Verfasser angegebene Bandenzuordnung zurückgeführt werden, so genügt es, um ein für die drei Elemente gültiges Schema zu bekommen, in der Fig. 5 der früheren Arbeit des Verfassers** anstatt der Wellenlängenangaben 4800, 3300, 3000 bis 2600, 2540, 2340 bis 2300, 2345, 2100 bis 1950, 1850 Å folgende Buchstaben einzuschreiben: a, b, c, d (oder α), γ, e (oder β), f, g (oder δ).

Es werden weiter alle Regeln, die in dem Hg-Bandenspektrum gefunden wurden, auch für die Cd- und Zn-Bandenspektren ihre Gültigkeit beibehalten. Es wird sich also die Bindung der Atome bei der Anregung des Moleküls verstärken; je mehr sie sich verstärkt, ein desto längerlebiger Zustand wird erreicht. Es muß der Mechanismus der Fluoreszenzerregung und -strahlung und der Einfluß der Zusatzgase ganz ähnlich behandelt werden, wie es für den Hg-Dampf geschehen ist***. Im Sonderfall wird die Linienfluoreszenz dieser Dämpfe durch mehrfache Absorption angeregt;

* Diese zweite Annahme ist nicht von der ersten unabhängig.
** Siehe Anmerkung *, S. 322.
*** ZS. f. Phys. **50**, 657, 1928.

die dieser Ansicht widersprechenden Angaben von Jabłoński* können nicht als überzeugend gelten, weil er bei seinen Filterversuchen nicht nur das ferne ultraviolette Licht zurückgehalten, sondern auch die Gesamtintensität des erregenden Lichtes vermindert hat. Wenn die Intensität nicht vermindert wäre, so hat doch die Konzentration der angeregten Moleküle (die durch die fernen ultravioletten Strahlen in großen Mengen entstehen) Verminderung erfahren, und dies macht den zweiten Absorptionsakt weniger wahrscheinlich.

Wie schon an anderer Stelle hervorgehoben wurde, kann diese Zuordnung die Verschiebung der langwelligen Grenze der Bande (*f*) bei Veränderung der erregenden Wellenlänge nicht erklären**.

Es sei mir erlaubt, Herrn Prof. C. Białobrzeski für sein freundliches Interesse und die Erlaubnis der Ausführung dieser Arbeit in seinem Laboratorium meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Warschau, Physikalisches Laboratorium der Gesellschaft der Wissenschaften.

---

* ZS. f. Phys. **45**, 878, 1927. Es ist gar nicht erkennbar, warum das sichtbare Triplett in der Bande 2140 Å erregt sein soll, wie es Jabłoński hervorhebt, und nicht z. B. im ferneren Ultraviolett; es wurden in dieser Arbeit nur zwei Fälle betrachtet: Erregung durch die gesamte Funkenstrahlung und Erregung durch die ultraviolette Funkenstrahlung, die nur bis 2200 Å reicht.

** Siehe S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **60**, 410, 1930 oder C. R. Soc. Pol. de Phys. **4**, 221, 1929.

Über die Streuung von Teilchen durch Kraftfelder.

Von **Guido Beck** in Leipzig.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1930.)

Es wird ein einfaches Schema angegeben, welches gestattet, einzelne Probleme der Teilchenstreuung auf einige typische Spezialfälle zurückzuführen. Die Erscheinungen der Teilchenstreuung lassen sich als Resonanzerscheinung der einfallenden Teilchen mit virtuellen Quantenzuständen im kontinuierlichen Spektrum auffassen und stehen in enger Analogie zu den optischen Erscheinungen an dünnen Blättchen. Die allgemeinen Betrachtungen führen, angewendet auf den von Hartree berechneten Potentialverlauf im Atom zur Holtsmarkschen Theorie des Ramsauereffektes, angewendet auf den von Gamow angegebenen schematischen Potentialverlauf im Kern auf die von Rutherford beobachtete anomale α-Strahlstreuung in qualitativer Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

§ 1 Einleitung. Die Streuung von Teilchen konnte bisher allgemein nur in einem Coulombschen Kraftfeld untersucht werden*. Klassische Theorie und Quantentheorie ergeben in diesem Falle übereinstimmend für die gestreuten Teilchen das Rutherfordsche Gesetz:

$$i = \frac{i_0 \cdot z^2 Z^2 e^4}{16 r^2 E^2 \sin^4 \frac{\vartheta}{2}} \qquad (1)$$

(i_0 Stromdichte der einfallenden Teilchen, $Z \cdot e$ Ladung des Coulombfeldes, $z \cdot e$ Ladung der gestreuten Teilchen, E Energie der gestreuten Teilchen). Nach (1) ändert sich die Anzahl der gestreuten Teilchen monoton mit der Energie derselben. Das Gesetz (1) wurde in sehr weiten Gebieten bestätigt gefunden, insbesondere bei der Streuung von α-Strahlen durch Atomkerne. Aber auch bei der Streuung von Elektronen beim Durchgang durch Atome, somit in einem nicht völlig Coulombschen Felde, ergab sich stets qualitativ ein monotones Gesetz ähnlich (1), wenn man nur die Energie der einfallenden Elektronen groß genug wählt, und wenn man von Abweichungen absieht, die dadurch entstehen, daß etwa die einfallenden Elektronen Anregungen im Atom bewirken. In gewissen Bereichen zeigt es sich aber, daß der monotone Verlauf des Streugesetzes in charakteristischer Weise durchbrochen wird (Ramsauereffekt, anomale α-Strahlstreuung). Zweck der vorliegenden Untersuchung ist es nun, ein einfaches Schema anzugeben, welches gestattet, die Verhältnisse auch für allgemeinere Kraftfelder qualitativ zu überblicken. Zu diesem Zwecke werden die Verhältnisse in einigen besonders einfachen

* W. Gordon, ZS. f. Phys. **48**, 180, 1928.

eindimensionalen Spezialfällen genauer diskutiert und es zeigt sich, daß die Ergebnisse, welche direkt das Analogon zu den optischen Erscheinungen an dünnen Plättchen darstellen, in zwangloser Weise verallgemeinert werden können.

§ 2. Verhalten der Eigenfunktionen im kontinuierlichen Spektrum in einer Potentialmulde. Wir betrachten den einfachen Potentialverlauf, der in Fig. 1 dargestellt wird, und fragen zunächst nach den stehenden Eigenschwingungen in diesem Falle. Die Eigenschwingungen sind gegeben als durch die Lösungen der Schrödingergleichung

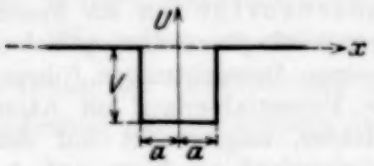


Fig. 1.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\,\psi = 0,$$

wobei gefordert wird, daß ψ überall endlich bleiben soll und auch an den Unstetigkeitsstellen des Potentials U samt seiner ersten Ableitung stetig sei. Für $E < 0$ erhält man dann bekanntlich ein diskretes Energiespektrum, die zugehörigen Eigenfunktionen sind nur im Innern der Potentialmulde merklich von Null verschieden und nehmen außen exponentiell ab. Durch eine derartige Eigenfunktion und den zugehörigen Energieeigenwert wird ein Quantenzustand definiert. Man zeigt leicht, daß es in unserem Falle eine endliche Anzahl (mindestens einen) derartiger Quantenzustände gibt. Die physikalisch bedeutungslosen Lösungen der Schrödingergleichung, welche zu einem Energiewert gehören, der nicht mit einem Eigenwert zusammenfällt, nehmen außerhalb der Potentialmulde exponentiell zu und werden im Unendlichen unendlich groß.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse für $E \geqslant 0$. In diesem Falle ist zwar das Eigenwertspektrum kontinuierlich, aber das Verhalten der Eigenfunktionen im Innern der Mulde ist ganz ähnlich wie im oben besprochenen Falle $E < 0$. Wir bekommen hier für jeden Energiewert zwei unabhängige Lösungen, die außerhalb der Mulde die Gestalt haben

$$\psi_{1,2} = A_{1,2} \cdot \sin k \cdot x + B_{1,2} \cdot \cos k \cdot x,$$

im Innern der Mulde hingegen

$$\psi_1 = C \cdot \sin \varkappa x \quad \text{bzw.} \quad \psi_2 = D \cdot \cos \varkappa x.$$

Der Zusammenhang der Koeffizienten A, B und C bzw. D ergibt sich aus den oben angegebenen Stetigkeitsbedingungen. $k = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE}$ und $\varkappa = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2m(E+V)}$ bedeuten dabei die Wellenzahlen außerhalb bzw.

innerhalb der Mulde. Die elementare Rechnung ergibt dann für das Verhältnis der Amplitudenquadrate außerhalb und innerhalb der Mulde für die beiden unabhängigen Eigenfunktionen

$$\left.\begin{aligned} \mu_1 &= \frac{A_1^2 + B_1^2}{C^2} = 1 + \frac{V}{E}\cos^2 \varkappa a, \\ \mu_2 &= \frac{A_2^2 + B_2^2}{D^2} = 1 + \frac{V}{E}\sin^2 \varkappa a. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Die Teilchendichte ist daher außerhalb der Mulde stets größer als im Innern derselben, nur für diskrete Werte der Energie, wenn nämlich

$$\varkappa a = \frac{\pi}{2}, \quad \pi, \quad \frac{3}{2}\pi \ldots,$$

d. h. wenn die Wellenlänge im Innern der Mulde $\lambda_i = 4a,\ 2a,\ \frac{4}{3}a,\ \ldots$ ist, erreicht die Dichte im Innern der Mulde ein Maximum und wird gleich der Dichte außen.

Aus dieser Betrachtung folgt somit, daß es Energiewerte gibt, für welche sich die Teilchen gern in der Mulde aufhalten, andere wiederum, für welche sich die Teilchen nur selten in der Mulde befinden. Die ersteren Energiewerte entsprechen offenbar den Quantenzuständen im diskreten Spektrum, die letzteren den verbotenen Zuständen. Wir können daher sagen, daß sich die diskreten Quantenzustände in gewissem Sinne ins kontinuierliche Spektrum fortsetzen und wollen diese Zustände im folgenden als „virtuelle Quantenzustände" bezeichnen. Diese virtuellen Zustände sind aber jetzt nicht mehr scharf, sondern haben eine gewisse Breite, welche im allgemeinen von derselben Größenordnung ist wie der Abstand zweier Zustände selbst.

Aus den Formeln (7) erkennt man ferner, daß das eben beschriebene Verhalten um so ausgeprägter wird, je größer V, d. h. je tiefer die Mulde wird. Weiter sieht man an (2), daß mutatis mutandis dasselbe gilt, wenn V negativ wird, d. h. wenn wir an Stelle einer Mulde eine Potentialschwelle setzen. Schließlich ergibt sich noch, daß für sehr großes E die ganze Erscheinung verschwindet. Dies ist durchaus plausibel, denn ein sehr schnell bewegtes Teilchen wird durch eine Potentialmulde oder Schwelle, die seine Geschwindigkeit nicht mehr merklich ändern kann, nicht wesentlich beeinflußt.

Die hier besprochenen Verhältnisse sind durchaus nicht an die spezielle Form des von uns gewählten Potentials gebunden, sondern treten allgemein immer dann auf, wenn die Potentialmulde so beschaffen ist, daß in ihr

nur endlich viele diskrete Zustände möglich sind*. Nur in gewissen Spezialfällen, wie z. B. im Falle des Coulombfeldes, wo in der Mulde unendlich viele diskrete Zustände existieren (Häufungspunkt), setzen sich diese Zustände im allgemeinen nicht in das kontinuierliche Energiespektrum fort, so daß dann keine virtuellen Quantenzustände entstehen.

§ 3. Reflexion an einer Potentialmulde. Wir lassen nun einen Strom von Teilchen auf eine Potentialmulde der Gestalt von Fig. 1 auffallen und fragen nach dem Bruchteil der einfallenden Teilchen, der reflektiert wird. Die einzelnen partikulären Lösungen sind von der Form $A \cdot e^{ikx}$ und $B \cdot e^{-ikx}$. Diese sind nun vermittelst der Stetigkeitsbedingungen an den Rändern der Potentialmulde so zusammenzusetzen, daß auf der linken Seite der Mulde nur eine austretende Welle vorhanden ist. Auf der rechten Seite der Mulde ist dann eine einfallende und eine reflektierte Welle. Das Verhältnis der beiden Amplitudenquadrate gibt den Reflexionskoeffizienten an, die Rechnung ergibt hierfür:

$$\varrho = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{V^2 \sin^2 2\varkappa a}{4E(E+V)\cos^2 2\varkappa a + (2E+V)^2 \sin^2 2\varkappa a}. \qquad (3)$$

Nach (3) ist der Reflexionskoeffizient proportional V^2, wächst somit mit der Tiefe der Mulde und verschwindet für große Energie der Teilchen wie $1/E^2$. Wesentlich für uns ist es aber, daß der Reflexionskoeffizient dem Ausdruck $\sin^2 2\varkappa a$ proportional ist, daß also die Reflexion für $2\varkappa a = \pi$, 2π, 3π, ... oder $\lambda_i = 4a$, $2a$, $\frac{4}{3}a$, ... verschwindet und zwischen diesen Werten jeweils ein Maximum erreicht.

Dieses Verhalten ist aus der Optik schon lange bekannt und entspricht den Interferenzerscheinungen an dünnen Blättchen. Man kann (3) so interpretieren, daß sowohl an der Vorder- als auch an der Rückfläche der Potentialmulde Reflexion stattfindet und daß die Reflexion des Gesamtsystems dann verschwindet, wenn sich die beiden reflektierten Strahlen gerade durch Interferenz auslöschen. Nach dem oben Gesagten können wir aber auch sagen, daß zwischen den einfallenden Teilchen und den virtuellen Quantenzuständen eine Art Resonanz eintritt. Die Resonanzkurve (3) ist allerdings hier sehr flach, da ja unsere virtuellen Zustände sehr breit sind, so daß die eintretende Resonanz dem klassischen Falle mit sehr starker Dämpfung entspricht.

Wir bemerken wiederum, daß Gleichung (3) natürlich auch gilt, wenn V negativ ist, d. h. wenn wir an Stelle einer Potentialmulde eine Potential-

* Ein anderes spezielles Beispiel, welches dieselbe Erscheinung liefert, wurde von L. Mandelstam und H. Leontowitsch, ZS. f. Phys. **47**, 131, 1928, untersucht.

schwelle betrachten. Es soll nun noch an einem anderen speziellen Beispiel gezeigt werden, daß wir zu um so schärferen Resonanzkurven gelangen, je schärfer die von uns betrachteten virtuellen Quantenzustände sind.

§ 4. Durchgang von Teilchen durch eine Gamowsche Potentialschwelle. Wir betrachten nun den Potentialverlauf von Fig. 2, welcher dem von Gamow als Modell für einen radioaktiven Kern eingeführten Potential entspricht. In dem hier betrachteten Falle ist ausschließlich ein kontinuierliches Energiespektrum vorhanden. Der Verlauf der stehenden Eigenschwingungen ist für diesen Fall bereits mehrfach diskutiert worden. Im allgemeinen ist die Amplitude der Eigenfunktion im Innern der Schwelle sehr klein, nur für bestimmte, sehr schmale Energiebereiche ist die Amplitude im Innern beträchtlich. Diese virtuellen Quantenzustände sind es nun, welche den Gamowschen Energieniveaus für die radioaktiven α-Teilchen entsprechen*. Im Prinzip haben wir hier wieder den Fall von § 2 vor uns, nur sind hier die virtuellen Zustände viel schärfer ausgeprägt, so lange wir Energiewerte betrachten, die klein sind gegen die Höhe der Potentialwände V.

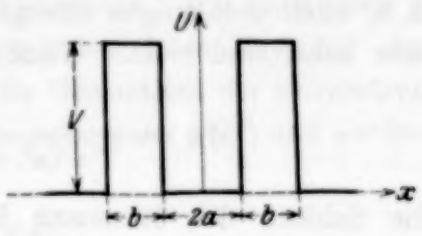


Fig. 2.

Wir lassen nun wieder einen Teilchenstrom von rechts auf unsere Potentialschwelle auffallen, wollen aber hier annehmen, daß die Energie der Teilchen kleiner sei als die Höhe der Potentialwand V. In diesem Falle wird der weitaus größte Teil der Teilchen reflektiert, wir untersuchen daher zweckmäßigerweise anstatt des Reflexionsvermögens die Durchlässigkeit unseres Systems und sehen zu, was in der Nähe der virtuellen Zustände passiert. Es bezeichne wieder $k = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE}$ die Wellenzahl innerhalb und außerhalb der Potentialwände, $\varkappa = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2m(V-E)}$ sei der Dämpfungskoeffizient im Innern der Wände. Die Rechnung ergibt dann für die Durchlässigkeit, d. h. für das Verhältnis der Quadrate der Amplitudenbeträge von austretender und einfallender Welle:

$$\mathcal{A} = \frac{1}{1+\frac{(\varkappa^2+k^2)^2}{64\varkappa^4k^4}\left\{(\varkappa^2-k^2)(e^{2\varkappa b}-2+e^{-2\varkappa b})\sin 2ka+2\varkappa k(e^{2\varkappa b}-e^{-2\varkappa b})\cos 2ka\right\}^2}. \quad (4)$$

* Vgl. G. Gamow, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928; E. U. Condon und R. W. Gurney, Phys. Rev. **33**, 127, 1929.

Nach (4) ist Δ im allgemeinen < 1. Sind die Potentialwände sehr hoch und breit, $\varkappa b \gg 1$, so wird $\Delta \sim e^{-4\varkappa b}$ somit sehr klein. Nur an den Resonanzstellen, welche durch

$$\operatorname{tg} 2ka = -\frac{2\varkappa k(e^{2\varkappa b} - e^{-2\varkappa b})}{(\varkappa^2 - k^2)(e^{2\varkappa b} - 2 + e^{-2\varkappa b})}$$

bestimmt sind, erreicht Δ jeweils den Wert 1.

Wir fragen nun noch nach der Halbwertsbreite der Resonanzstellen, d. h. nach demjenigen Energiewert, für den $\Delta = \frac{1}{2}$ wird. Im Grenzfall sehr hoher und breiter Wände findet man näherungsweise

$$\delta k = \pm \frac{4\varkappa^2 k^2}{\varkappa(\varkappa^2 + k^2) + a(\varkappa^2 + k^2)^2} e^{-2\varkappa b}, \tag{5}$$

die Schärfe der Resonanz hängt somit direkt mit der Schärfe des betreffenden virtuellen Zustandes zusammen. Mit wachsender Energie E verbreitern sich die Resonanzstellen; wird $E > V$, so gelangen wir offenbar im wesentlichen wieder zu den quantitativen Verhältnissen von § 3. Man erkennt auch leicht, daß die Resonanzstellen von (4) in der Umgebung jener Stellen erscheinen, wo die Gamowschen virtuellen Zustände sind.

§ 5. Der Ramsauereffekt an Atomen. Wir haben uns bisher bei unseren Betrachtungen auf den eindimensionalen Fall beschränkt und an Stelle der Teilchenstreuung die ihr offenbar in einer Dimension korrespondierende Reflexion an einer Mulde bzw. Durchlässigkeit eines Schwellensystems untersucht. Die Betrachtung des dreidimensionalen Falles bringt keinerlei prinzipielle Schwierigkeiten mit sich. Das Problem wird meist so gestellt, daß eine ebene Welle von Teilchen auf das Streuzentrum auftrifft, und es wird nach der Kugelwelle gefragt, welche die gestreuten Teilchen repräsentiert.

Wir nehmen an, daß sich in einem endlichen Gebiet τ ein streuendes Potentialfeld V befinde, über das sonst keinerlei Voraussetzungen gemacht werden sollen, außer daß außerhalb τ $V = 0$ sein soll. Die Eigenfunktionen dieses Problems genügen der Schrödingergleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0.$$

Die einfallende Welle ψ_0 ist eine Lösung der Gleichung

$$\Delta\psi_0 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\psi_0 = 0.$$

Die strenge Lösung unseres Streuproblems sei ψ_s, die Streuwelle ist dann außerhalb τ definiert durch

$$\chi = \psi_s - \psi_0.$$

χ genügt der inhomogenen Gleichung

$$\Delta\chi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\chi = \frac{8\pi^2 m}{h^2} V \cdot \psi_0. \tag{6}$$

(6) gestattet nun in bekannter Weise χ zu bestimmen. Wir entwickeln χ und $V\psi_0$ nach einem vollständigen orthogonalen Lösungssystem der homogenen Gleichung. Wir wählen speziell die Gesamtheit der stationären Lösungen der homogenen Gleichung, diese Lösungen seien $\psi(E')$ und werden als normiert vorausgesetzt:

$$\chi = \int a(E')\,\psi(E')\,dE',$$

$$V\psi_0 = \int b(E')\,\psi(E')\,dE'.$$

Durch Einsetzen in (6) schließt man in bekannter Weise

$$a(E') = \frac{b(E')}{E - E'},$$

$$b(E') = \lim_{\Delta E \to 0} \frac{1}{2\Delta E} \int_{E'-\Delta E}^{E'+\Delta E} dE'' \int d\tau\, V\psi_0\,\psi(E''),$$

und somit

$$\chi = \int dE'\,\psi(E')\,\frac{\lim\limits_{\Delta E \to 0} \frac{1}{2\Delta E} \int\limits_{E'-\Delta E}^{E'+\Delta E} dE'' \int d\tau\, V\psi_0\,\psi(E'')}{E - E'}. \tag{7}$$

Weiter ist zu berücksichtigen, daß die rechte Seite von (6) auf der zugehörigen Lösung der homogenen Gleichung, $\psi(E)$, orthogonal stehen muß, damit (6) überhaupt lösbar ist. Da wir aber andererseits bereits wissen, daß χ existiert, muß gelten

$$\lim_{\Delta E \to 0} \frac{1}{2\Delta E} \int_{E-\Delta E}^{E+\Delta E} dE'' \int d\tau\, V\psi_0\,\psi(E'') = 0. \tag{8}$$

Falls im Potentialfeld V noch diskrete Eigenwerte auftreten, ist in den obigen Entwicklungen zu den Integralen bekanntlich jeweils eine Summe über die diskreten Eigenfunktionen hinzuzufügen. Hier wurde diese, als für die folgenden Schlüsse unwesentlich, jeweils fortgelassen.

Wir nehmen nun an, daß im Potentialfeld V virtuelle Quantenzustände vorhanden seien, d. h. daß es unter den stationären Lösungen $\psi(E')$ solche gebe, für die die Amplitude im Innern von τ groß sei im Vergleich zu den entsprechenden Amplituden für benachbarte Energiewerte. Man erkennt aus (7), daß nur das Verhalten von $\psi(E'')$ in τ das Integral beeinflußt, außerhalb τ verschwindet ja der Integrand gleichzeitig mit V. Weiter sieht man, daß die Energiebereiche der virtuellen Zustände den größten Beitrag zum Integranden liefern, weil dort $\psi(E'')$ groß ist. Diejenigen Eigenfunktionen, welche zu einer Energie in der unmittelbaren Umgebung von E gehören, tragen aber wegen (8) zum Integral (7) nicht merklich bei. An der Stelle $E' = E$ wird nämlich wegen (8) der Wert des Integranden nicht durch $\psi(E')$, sondern durch dessen Ableitung $\partial\psi(E')/\partial E'$ bestimmt. Man sieht daher leicht, daß der Beitrag zum Integral (7) in der Umgebung von E sowohl dann, wenn E sehr weit von einem virtuellen Zustand entfernt ist, als auch dann, wenn E genau im Zentrum eines solchen Zustandes liegt, sehr klein wird. Gehört E keinem virtuellen Zustand an, so löscht (8) nur einen kleinen Beitrag zu (7) aus, die Auslöschung wird aber beträchtlich, sobald E zu einem virtuellen Quantenzustand gehört. Man erkennt hieraus ohne weiteres:

Die Teilchenstreuung in einem Potentialfeld erreicht jeweils ein Minimum, wenn die Energie der einfallenden Teilchen mit der Energie eines virtuellen Quantenzustandes übereinstimmt. Das Minimum ist um so schärfer, je schärfer ausgeprägt der virtuelle Zustand ist.

Ein spezielles dreidimensionales Streuproblem wurde von Holtsmark behandelt*. In der Holtsmarkschen Theorie des Ramsauereffektes wird das Atom durch das nach Hartree berechnete Atomfeld repräsentiert und in diesem die Elektronenstreuung untersucht. Für Edelgase, deren Atomfeld entsprechend den abgeschlossenen Schalen nach außen stark abfällt, findet Holtsmark bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten ein scharfes Minimum der Streuung, bei Wasserstoff hingegen, dessen Atomfeld verhältnismäßig flache Ränder besitzt, tritt ein derartiges Minimum nicht auf. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ramsauerschen Beobachtungen.

Das Holtsmarksche Resultat stellt offenbar einen Spezialfall der oben besprochenen allgemeinen Verhältnisse dar. Man sieht leicht, daß im Falle steiler Muldenränder (Edelgase) ausgeprägte virtuelle Quantenzustände und damit Resonanz auftreten müssen. Die genauere Betrachtung

* ZS. f. Phys. **45**, 307, 1927; **48**, 231, 1928; **52**, 485, 1929.

zeigt, daß nur ein Minimum deutlich bemerkbar sein kann, die höheren treten erst bei so hohen Geschwindigkeiten auf, daß dort der Effekt nicht mehr zu sehen ist. Bei flachen Mulden hingegen (Alkaliatome) liegen ähnlich wie im Coulombfeld die diskreten Zustände bei kleinen negativen Energien sehr nahe beisammen und ihre Fortsetzung im kontinuierlichen Spektrum ist so verwaschen, daß keine merkliche Resonanz mehr eintritt.

Holtsmark berücksichtigt außer dem Hartreeschen Atomfeld auch noch die Polarisation des Atoms durch das vorüberfliegende Elektron. Diese Polarisation wird aber verschieden sein, je nach der Geschwindigkeit des einfallenden Elektrons. Man hätte daher eigentlich ein selbst von E abhängiges Potentialfeld zu verwenden. Man erkennt aber sofort, daß ein derartig veränderliches Feld an den oben besprochenen qualitativen Verhältnissen nichts ändern kann, nur die Lage der Resonanzstellen kann dadurch modifiziert werden.

Das von Holtsmark zur Behandlung des Ramsauereffektes eingeschlagene Verfahren ist allerdings nur als eine näherungsweise Lösung des betreffenden Mehrkörperproblems zu betrachten. Die strenge Behandlung von Oppenheimer* auf Grund der mehrdimensionalen Schrödingergleichung gibt qualitativ dasselbe Verhalten wie die Holtsmarksche Theorie, zeigt aber, daß die Abweichungen für sehr kleine Geschwindigkeit der einfallenden Elektronen beträchtlich werden.

In der durch die Holtsmark-Hartreesche Behandlung gegebenen Näherung stellt der Ramsauereffekt somit eine Resonanzerscheinung der einfallenden Teilchen mit einem virtuellen Quantenzustand im kontinuierlichen Energiespektrum des Atoms dar.

§ 6. Der Ramsauereffekt an Molekeln. Wir betrachten den Fall einer zweiatomigen Molekel, etwa N_2**. Der Ramsauereffekt in N_2 gibt nicht das einfache Bild wie etwa ein Edelgas, sondern das Maximum der Streu- (bzw. Wirkungsquerschnitts-)Kurve erscheint nochmals unterteilt, so daß zwei Maxima auftreten, ein sehr scharfes bei kleineren Geschwindigkeiten und ein flaches bei größerer Energie. Von diesem Sachverhalt können wir uns auf Grund unserer Betrachtungen folgendermaßen Rechenschaft geben: Die Stickstoffmolekel stellt ein System von zwei Potentialmulden dar. Wären die beiden Mulden sehr weit voneinander entfernt, so würden je zwei entsprechende Quantenzustände in ihnen jeweils zum

* Phys. Rev. **32**, 361, 1928.

** Vgl. etwa den Artikel von E. Brüche, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **8**, Berlin 1929.

selben Energiewert gehören. Diese Entartung wird aufgehoben, wenn sich die beiden Mulden einander nähern, die zugehörigen Energieniveaus werden aufgespalten. Die virtuellen Quantenzustände verhalten sich nun ganz ähnlich.

Wir wollen die hier vorliegenden Verhältnisse wieder an einem schematischen eindimensionalen Modell studieren. Zu diesem Zweck wählen wir den Potentialverlauf, der in Fig. 3 dargestellt ist. Ebenso wie früher lassen wir auf dieses Muldensystem eine Welle von rechts her einfallen und bestimmen den Reflexionskoeffizienten. Die Rechnung ergibt, wenn

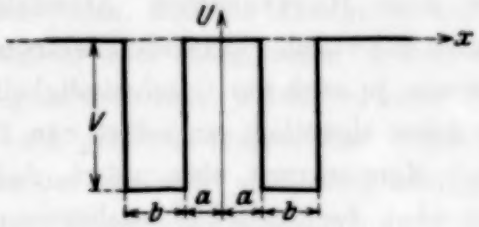


Fig. 3.

$$k = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE}, \qquad \varkappa = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2m(E+V)}.$$

$$\varrho = \frac{V^2}{4\left(\frac{4\pi^2}{h^2}2m\right)^2 E^2(E+V)^2} \cdot \frac{\sin^2 \varkappa b \cdot F(\varkappa k; a, b)}{V^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\sin^2 \varkappa b \cdot F(\varkappa, k; a, b)}{4\left(\frac{4\pi^2}{h^2}2m\right)^2 E^2(E+V)^2}}. \tag{9}$$

Man erkennt an (9) zunächst, daß ϱ ebenso wie im Falle einer einzigen Mulde $\sin^2 \varkappa b$ proportional ist. Außerdem enthält aber (9) noch den Faktor

$$F(\varkappa, k;\ a, b) = \left\{(\varkappa^2 + k^2)\sin \varkappa b \sin 2ka - 2\varkappa k \cos \varkappa b \cos 2ka\right\}^2.$$

Sind die beiden Mulden sehr weit voneinander entfernt, $a \gg b$, so oszilliert F bei Änderung von k sehr stark. Läßt man nun eine nicht vollkommen monochromatische Welle einfallen, so wird sich der Einfluß von F überhaupt nicht bemerkbar machen, denn F wird nur einen gewissen Bruchteil der harmonischen Komponenten der reflektierten Welle auslöschen, der grobe Verlauf von ϱ wird aber, wie im Falle einer einzigen Mulde, durch den Faktor $\sin^2 \varkappa b$ bestimmt.

Rücken hingegen die beiden Mulden sehr nahe zusammen, $a \ll b$, so können wir für kleine Geschwindigkeiten, d. h. kleine k, $\sin 2ka$ vernachlässigen und unsere Formel lautet dann:

$$F(\varkappa, k;\ a, b) = 4\varkappa^2 k^2 \cos^2 2ke \cdot \cos^2 \varkappa b.$$

ϱ wird demnach proportional $\sin^2 \varkappa b \cdot \cos^2 \varkappa b = \frac{1}{4}\sin^2 2\varkappa b$; die beiden Mulden wirken zusammen so wie eine von doppelter Breite, jedes Maximum

erscheint nochmals unterteilt, und ϱ hat nun doppelt so viele Nullstellen wie bei einer einzigen Mulde.

Wenn somit zwei benachbarte Mulden vorhanden sind, so hat dies zur Folge, daß das erste Maximum der Streuung wesentlich schmaler wird. Bei den Edelgasen liegen bekanntlich nach Holtsmark die Verhältnisse so, daß das zweite Minimum der Streuung nullter Ordnung nicht mehr zur Beobachtung gelangt, weil es bereits in einem Gebiet liegt, wo es von den Streuwellen höherer Ordnung verdeckt wird. Die Unterteilung des Maximums bei Anwesenheit zweier Mulden hingegen hat zur Folge, daß dieses Minimum bereits bei Geschwindigkeiten auftritt, wo die Streuung erster Ordnung noch zu schwach ist, um es vollkommen verdecken zu können. Es ist daher verständlich, daß die Ramsauerschen Kurven bei zweiatomigen Molekeln zwei Maxima erkennen lassen.

Man sieht, daß es leicht möglich ist, durch derartige schematische Betrachtungen grob qualitative Aussagen über den Ramsauereffekt an Molekeln zu machen. So sind z. B. die obigen Überlegungen nicht daran gebunden, daß die beiden Mulden vollkommen gleich sind, und es ist auch verständlich, daß beispielsweise CO eine ähnliche Kurve liefert wie N_2. Andererseits erkennt man aber auch, daß der Kurvenverlauf im einzelnen sehr wesentlich von der speziellen Form des jeweiligen Kraftfeldes abhängt und nicht ohne sehr weitreichende mathematische Hilfsmittel der theoretischen Behandlung zugänglich sein wird.

§ 7. Streuung von α-Strahlen. Das Problem der α-Strahlstreuung ist, wenn man für das Potential des α-Teilchens im Kern die Vorstellung von Gamow akzeptiert, dem oben behandelten Ramsauereffekt vollkommen analog. Im folgenden sollen die hier vorliegenden Verhältnisse etwas genauer diskutiert werden. Wir nehmen zunächst an, daß die Energie der einfallenden α-Teilchen kleiner sei als die Potentialwand, welche das Kerninnere vom Außenraum trennt. Die α-Teilchen bewegen sich dann im wesentlichen in einem Coulombschen Kraftfeld* und werden nach dem Rutherfordschen Gesetz (1) gestreut. Für diejenigen schmalen Energiebereiche, welche den Gamowschen virtuellen Kernzuständen entsprechen, sind nach § 4 Abweichungen von (1) zu erwarten, doch sind nach (5) diese Energiebereiche für die Niveaus eines radioaktiven Kernes so schmal, daß man kaum jemals hoffen dürfte, etwas derartiges zu beobachten.

* Ein Coulombsches Kraftfeld darf natürlich nur so lange verwendet werden, solange die Streuung in der Gegend der Elektronenhülle, wo die Abschirmung merklich ist, nicht merklich ist. Dies ist für die bei den Streuversuchen verwendeten Geschwindigkeiten immer der Fall.

Erst für sehr labile Zustände, deren Energie schon in der Nähe der Potentialwandhöhe liegt, wäre nach (5) ein merklicher Einfluß auf die Streuung zu erwarten. Nun ist aber die Geschwindigkeit eines radioaktiv emittierten α-Teilchens keineswegs so scharf definiert, wie dies nach den Gamowschen Rechnungen noch bei den kurzlebigsten Elementen der Fall wäre. Dies kann man auf Grund der Quantenelektrodynamik korrespondenzmäßig so verstehen, daß schon der Einfluß der Retardation eine Verbreiterung der virtuellen Niveaus bewirkt, der die rein mechanische Breite in diesen Fällen wesentlich übersteigt und zur Folge hat, daß die Geschwindigkeit der radioaktiven α-Strahlen nicht wesentlich genauer als auf $1^0/_{00}$ definiert ist*. Es wäre demnach zu erwarten, daß sich bei genügend kleiner Variation der Geschwindigkeit der auffallenden Teilchen doch ein merklicher Einfluß der Resonanzstellen auf die Streuung zeigen wird.

Wesentliche Abweichungen von (1) treten jedenfalls aber auf, wenn die Energie der einfallenden Teilchen die Höhe der Potentialwand erreicht. Dies ist schon früher aus klassischen Überlegungen gefolgert worden und es ist bekannt, daß eine anomale, von (1) abweichende Streuung der α-Strahlen nur bei leichten Elementen zu beobachten ist; für schwere Elemente reichen auch die schnellsten zur Verfügung stehenden Strahlen nicht aus, um die Wandhöhe zu erreichen. Man versteht daher auch, daß die kleinste Geschwindigkeit, bei welcher die anomale Streuung einsetzt, mit der Ordnungszahl der streuenden Kerne abnimmt.

Beim Ramsauereffekt konnten wir die Masse des Atoms im Vergleich zu der des einfallenden Elektrons gleich unendlich setzen. Dies ist hier für α-Teilchen nicht mehr gestattet, doch bedeutet dies keine Komplikation, wenn wir anstatt der Teilchenkoordinaten Relativkoordinaten verwenden und die Schwerpunktsbewegung absepariren. Es sei M die Masse des streuenden Kernes, m die Masse des α-Teilchens. Statt der letzteren haben wir dann $\mu = \dfrac{m}{1+m/M}$ in die Schrödingergleichung einzusetzen und uns am Ende der Rechnung daran zu erinnern, daß wir auf jenes Koordinatensystem zurückzutransformieren haben, in welchem das streuende Atom ursprünglich ruhte.

Wir betrachten das Problem als kugelsymmetrisch. Die Methode, nach der ein derartiges Problem zu behandeln ist, ist aus der Optik bekannt und entspricht vollkommen dem Vorgehen in der Holtsmarkschen

* Vgl. W. Heisenberg und W. Pauli, ZS. f. Phys. **56**, 1, 1929. Herrn Prof. Heisenberg möchte ich für den Hinweis auf diesen Umstand meinen besten Dank aussprechen.

Theorie des Ramsauereffektes. Zunächst ist die einfallende ebene Welle nach Kugelfunktionen zu entwickeln:

$$e^{i k r \cos \vartheta} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\sqrt{k r}} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l + 1) \cdot J_{2 + 1/2}(k r) \cdot P_l(\cos \vartheta).$$

Die gestreute Welle hat dann die Gestalt

$$\sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\sqrt{k r}} \sum_{l=0}^{\infty} C_l i^l (2l + 1) \cdot H^{(1)}_{l + 1/2}(k r) \cdot P_l(\cos \vartheta),$$

wobei die Koeffizienten C_l noch zu bestimmen sind. Es gilt wieder $k = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2 m E}$, $J_{l + 1/2}$ bzw. $H_{l + 1/2}$ bezeichnet die Bessel- bzw. Hankelfunktionen.

Nun haben wir die im Nullpunkt regulären Eigenfunktionen im Kernfeld zu bestimmen und die beiden Lösungen am Rande des Potentialfeldes — d. h. hier im Unendlichen — mit Hilfe der in § 3 erwähnten Stetigkeitsbedingungen zusammenzufügen. Dies hat für jede Ordnung der Kugelfunktionen l separat zu geschehen und es ergibt sich daraus für jedes l ein eigener Streukoeffizient C_l.

Für kleine Geschwindigkeiten erhalten wir so die von Gordon berechnete Formel (1)*. Wir lassen nun die Energie der einfallenden Teilchen wachsen. Die Streuung wird dann so abnehmen, wie es das Rutherfordsche Gesetz (1) verlangt, bis wir auf die Höhe der Gamowschen Potentialwand kommen. Dort wird dann merkliche Resonanz mit den in diesem Gebiet liegenden virtuellen Zuständen auftreten, und es werden sich Abweichungen von (1) ergeben. Als erste wird die — kugelsymmetrische — Streuwelle nullter Ordnung affiziert werden, d. h. diese Streuwelle wird ein anderes Verhalten zeigen als die entsprechende Partialwelle nach (1), während die übrigen Partialwellen zunächst noch nicht merklich von denen im reinen Coulombfeld abweichen. Der Streuwelle nullter Ordnung entsprechen nämlich diejenigen α-Teilchen, welche in bezug auf das Streuzentrum den Drehimpuls Null haben, dem Zentrum somit am nächsten kommen. Dies läßt sich auch direkt an der Gestalt der Eigenfunktionen erkennen; die Eigenfunktion l-ter Ordnung verhält sich im Nullpunkt wie r^l und ist daher in der Umgebung des Nullpunktes um so größer, je kleiner l ist. Steigert man die Geschwindigkeit der α-Teilchen noch weiter, so wird sukzessive auch die Streuwelle erster, zweiter usw. Ordnung durch die Abweichung des Potentials vom Coulombfeld modifiziert.

* W. Gordon, l. c.

Die Verhältnisse liegen hier ganz analog wie bei der Holtsmarkschen Theorie des Ramsauereffektes, nur mit dem Unterschied, daß wir zu berücksichtigen haben, daß außerhalb des Kernes die gestreuten Teilchen nicht ungestört verlaufen, sondern dort noch durch das Coulombfeld beeinflußt werden. Die Wellenlänge der einfallenden α-Strahlen beträgt ungefähr $5 \cdot 10^{-13}$ cm, wird aber beim Anlaufen gegen das Coulombfeld noch weiter vergrößert, so daß sie, solange wir uns auf Energien beschränken, die nicht viel höher sind als die Potentialwände des Kernes, groß gegen die Korndimensionen wird. Das erste Minimum der Gesamtstreuung, welches wir nach unseren allgemeinen Überlegungen zu erwarten haben, wird daher, wie man durch eine zu § 3 analoge Überlegung leicht erkennt, so zustande kommen, daß C_0 verschwindet, daß für die betreffende Geschwindigkeit somit die Streuwelle nullter Ordnung gerade ausgelöscht wird. Es ist natürlich möglich, daß auch die Streuwellen höherer Ordnung bei dieser Geschwindigkeit der einfallenden Teilchen bereits etwas modifiziert sind. Dieser Umstand soll aber zunächst nicht mitberücksichtigt werden, und wir rechnen im folgenden näherungsweise so, als ob ausschließlich die Streuung nullter Ordnung durch die Potentialmulde im Kern affiziert werde. Für höhere Geschwindigkeiten wird dies natürlich nicht mehr zutreffend sein, dort werden bereits auch die Streuungen höherer Ordnung wesentlich beeinflußt, und es werden daher die jeweils zu erwartenden Minima, die nach § 3 ohnedies schon schwächer ausgeprägt sein müssen wie beim Ramsauereffekt, bereits stark verwischt sein. Dieser Umstand wird sich um so mehr in den Experimenten geltend machen, je niedriger die Ordnungszahl des streuenden Atoms ist, da ja die schnelleren der zur Verfügung stehenden radioaktiven α-Teilchen bei den leichteren Kernen bereits eine die Höhe der Potentialwände beträchtlich übersteigende Energie haben.

Wir müssen uns nun noch durch eine Überschlagsrechnung vergewissern, ob die an einer Kernmulde zu erwartenden Resonanzerscheinungen tatsächlich in dem der Beobachtung zugänglichen Energieintervall eintreten, ob also, um wieder die Analogie aus der Optik zu verwenden, die Potentialmulde im Kern so wirkt wie ein dünnes Plättchen oder etwa wie eine dicke Platte, an der die Interferenzen nicht mehr beobachtbar sind. Dies hängt nun allerdings von der Tiefe der Potentialmulde ab, doch ist diese Tiefe durch die Astonschen Packungseffektmessungen weitgehend bestimmt. Für Mg z. B. muß das Minimum der Potentialmulde etwa bei $-6 \cdot 10^{-6}$ Erg liegen. Das zur Messung zur Verfügung stehende Energieintervall beträgt etwa $6 \cdot 10$ bis $14 \cdot 10^{-6}$ Erg. Approximieren wir nun die Potentialmulde

im Kern etwa durch eine rechteckige Mulde vom Durchmesser $1 \cdot 10^{-12}$ cm, so erhält man für den Abstand von zwei aufeinanderfolgenden virtuellen Niveaus im Energiebereich der α-Strahlen nach den Formeln von § 2 $7 \cdot 10^{-6}$ Erg*. Dies ist tatsächlich die von uns gewünschte Größenordnung.

Das betrachtete Minimum der Gesamtstreuung, welches infolge des Resonanzeffektes auftritt, wird um so tiefer sein, je größer der Anteil ist, welchen die Streuung nullter Ordnung bei der betreffenden Geschwindigkeit zur Gesamtstreuung (1) beiträgt. Es ist üblich, bei diesen Problemen das Verhältnis der tatsächlich gemessenen Streuung zu der nach (1) berechneten anzugeben. Bezeichne R_0 die Streuwelle nullter Ordnung, R die gesamte Rutherfordsche Streuwelle, so ist dieses Verhältnis offenbar gegeben durch $|R - R_0|^2 / |R|^2$. Nach Gordon ist in großem Abstand vom Streuzentrum

$$R = -\frac{e^{i\left\{kr - \frac{1}{ka}\ln 2kr \sin^2\frac{\vartheta}{2} + 2\sigma(0,a)\right\}}}{2k^2 a r \sin^2\frac{\vartheta}{2}},$$

$$R_0 = -i\,(e^{i\,2\sigma(0,a)} - 1)\,\frac{e^{i\left\{kr - \frac{1}{ka}\ln 2kr\right\}}}{2kr},$$

und infolgedessen

$$\Sigma = \frac{|R - R_0|^2}{|R|^2} = 1 + 4k^2a^2\sin^4\frac{\vartheta}{2}\sin^2\sigma(0,a) + 4ka\sin^2\frac{\vartheta}{2}\sin\sigma(0,a)\cos\left[\sigma(0,a) - \frac{1}{ka}\ln\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right]. \quad (10)$$

Dabei bedeutet

$$k = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE}, \quad a = \frac{h^2}{4\pi^2 m\, 2Ze^2},$$

wenn e wieder die Elektronenladung bezeichnet und Z die Ordnungszahl des streuenden Kernes ist. Ferner ist $\sigma(0, a)$ das Argument von

$$\Gamma\left(1 + \frac{i}{ka}\right), \quad \text{d. h.} \quad \operatorname{tg}\sigma(0,a) = \frac{J\left\{\Gamma\left(1 + \frac{i}{ka}\right)\right\}}{R\left\{\Gamma\left(1 + \frac{i}{ka}\right)\right\}}.$$

* Wir dürfen hier die Formeln des eindimensionalen Problems verwenden, da man leicht erkennt, daß man im dreidimensionalen Falle, wenn man in Polarkoordinaten separiert, für den von r abhängigen Teil wieder auf ein ganz ähnliches Problem geführt wird.

Nehmen wir an, daß nicht die ganze Streuwelle nullter Ordnung ausgelöscht werde, sondern nur ihr — komplex anzusetzender — Bruchteil $Q = q \cdot e^{i\delta}$, so erhalten wir anstatt (10) etwas allgemeiner

$$\Sigma = \frac{|R - Q R_0|^2}{|R|^2} = 1 + 4 k^2 a^2 q^2 \sin^4 \frac{\vartheta}{2} \sin^2 \sigma(0, a) + 4 k a q \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \sin \sigma(0, a) \cos \left[\sigma(0, a) - \frac{1}{k a} \ln \sin^2 \frac{\vartheta}{2} - \delta \right]. \quad (11)$$

Q ist selbst noch eine Funktion von der Geschwindigkeit, d. h. von k, die aber im wesentlichen vom speziellen Verlauf des Potentials im Kern bestimmt wird. Nehmen wir aber an, daß Q irgendwie, etwa empirisch, gegeben sei, so umfaßt (11) sämtliche anomalen Streuvorgänge, an denen nur die Streuwelle nullter Ordnung wesentlich beteiligt ist.

Man erkennt zunächst aus (10) und (11), daß der Ausdruck Σ wegen des Gliedes $\frac{1}{k a} \ln \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ im Argument des letzten Summanden keine monotone Funktion des Streuwinkels ϑ ist, obwohl sowohl R als auch R_0 derartige Funktionen sind. Dies kommt davon, daß R und R_0 sich bei verschiedenen Winkeln verschieden superponieren. Aus diesem Grunde braucht die Streuung in einem bestimmten Winkel für diejenige Geschwindigkeit, für die R_0 gerade ausgelöscht wird, kein Minimum zu haben, wenn auch natürlich die über alle Winkel integrierte Gesamtstreuung dort ihren kleinsten Wert annimmt.

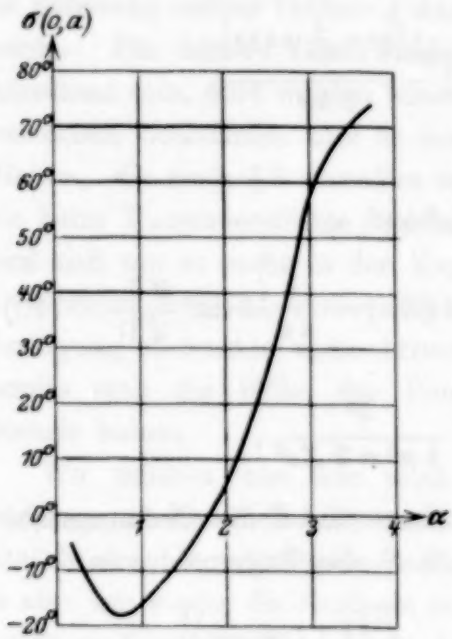


Fig. 4.

Um die Formeln (10) und (11) genauer diskutieren zu können, müssen wir $\sigma(0, a)$ als Funktion von $\alpha = 1/ka$ in dem für uns in Betracht kommenden Bereich $0{,}3 < \alpha < 4$ kennen. In Fig. 4 ist das Resultat der numerischen Berechnung von $\sigma(0, a)$ aufgetragen. Es sei dazu bemerkt, daß die Kurve in dem Gebiet $\alpha > 3{,}5$ nur mit sehr geringer Genauigkeit berechnet werden konnte. Mit Hilfe der in Fig. 4 berechneten Werte können wir nun leicht die Abhängigkeit der Größe Σ von ϑ für verschiedene Werte von

$$\alpha = \frac{1}{k \cdot a} = \frac{4 \pi Z e^2}{h \cdot v} \quad (12)$$

berechnen. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß wir bisher in demjenigen Koordinatensystem gerechnet haben, in welchem der Schwerpunkt des Gesamtsystems ruht. v' ist daher die Geschwindigkeit des α-Teilchens in diesem System. Für schwerere Kerne, Mg, Al, ist die Geschwindigkeit im ursprünglichen System $v \sim v'$. Setzen wir $v = 1{,}6 \cdot 10^9$ cm/sec, so wird für Mg und Al ($Z = 12$ bzw. 13) ungefähr $\alpha = 1/ka \sim 4$. Für diesen Fall ist Σ nach (10) in Fig. 5 dargestellt.

Falls die beiden stoßenden Teilchen gleich sind (Streuung von α-Teilchen in He), ist das theoretische Problem etwas komplizierter als oben. Es ist nämlich zu beachten, daß die Eigenfunktionen in den beiden α-Teilchen symmetrisch sein müssen*. Da der von der Schwerpunktsbewegung herrührende Teil der Eigenfunktion symmetrisch ist, haben wir nur noch den von den Relativkoordinaten abhängigen Teil zu symmetrisieren. Schreiben wir für die oben verwendete Rutherfordsche Streuwelle anstatt R R_+ und sei R_- diejenige Welle, welche aus R_+ dadurch hervorgeht, daß wir ϑ durch $\pi - \vartheta$ ersetzen, so wird die in den beiden Teilchen symmetrische Streuwelle gegeben durch $\frac{1}{\sqrt{2}}(R_+ + R_-)$. Wir bemerken, daß dieser Ausdruck nur noch diejenigen Partialwellen enthält, welche zu Kugelfunktionen gerader Ordnung gehören. Ebenso wie oben berechnen wir nun Σ.

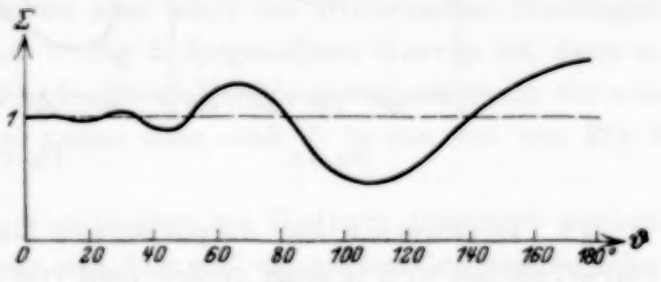


Fig. 5.

$$\Sigma = \frac{|R_+ + R_- - 2R_0|^2}{|R_+|^2 + |R_-|^2} = 1 + \frac{1}{\dfrac{1}{\sin^4\frac{\vartheta}{2}} + \dfrac{1}{\cos^4\frac{\vartheta}{2}}} \left\{ \frac{2\cos\left(\frac{1}{ka}\ln \operatorname{tg}^2\frac{\vartheta}{2}\right)}{\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cos^2\frac{\vartheta}{2}} \right.$$

$$+ 16\,k^2a^2\sin^2\sigma(0,a) + 8\,ka\sin\sigma(0,a)\left[\frac{\cos\left(\frac{1}{ka}\ln\sin^2\frac{\vartheta}{2} - \sigma(0,a)\right)}{\sin^2\frac{\vartheta}{2}}\right.$$

$$\left.\left. + \frac{\cos\left(\frac{1}{ka}\ln\cos^2\frac{\vartheta}{2} - \sigma(0,a)\right)}{\cos^2\frac{\vartheta}{2}}\right]\right\}. \qquad (13)$$

* Vgl. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 259, 1930.

Für He ($Z = 2$) ist $v' = v/2$, und wenn wir $v = 1{,}6 \cdot 10^9$ cm/sec setzen, nach (12) $\alpha = \dfrac{1}{k\,a} = 1{,}25$; für $v = 1{,}3 \cdot 10^9$ cm/sec wird $\alpha = 1{,}5$. Für diese Werte ist Σ in Fig. 6a als Funktion von ϑ gezeichnet. Fig. 6b stellt den tatsächlich beobachteten Verlauf von Σ für $v = 1{,}4 \cdot 10^9$ cm/sec dar.

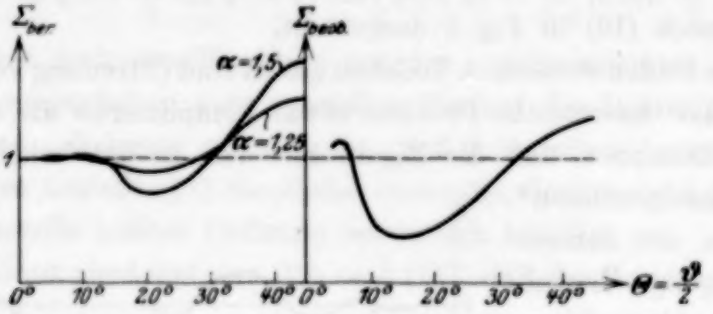


Fig. 6a. Fig. 6b.

§ 8. Diskussion der empirischen Daten. Die anomale Streuung von α-Teilchen wird in einer großen Zahl von Arbeiten behandelt. Für die Elemente Magnesium und Aluminium wurde die Streuung bei $\Theta = 90$ und 135° gemessen*. Für $\Theta = 135°$ wurde für Σ ein Minimum festgestellt, welches etwa bei 0,3 liegt. Die Beobachtungen bei 90° reichen nicht bis zum Minimum von Σ, ergeben aber ähnliche Verhältnisse wie bei 135°.

Θ bezeichnet hier den Streuwinkel im Beobachtungssystem, während sich ϑ offenbar auf das Koordinatensystem bezieht, in welchem der Gesamtschwerpunkt ruht und auf welches sich (10) und (11) beziehen. Für Mg und Al können wir in der hier gebrauchten Näherung $\Theta = \vartheta$ setzen. Aus Fig. 5a entnehmen wir dann, daß für diejenige Geschwindigkeit, für welche R_0 gerade ausgelöscht wird, gleich 0,75 und 0,87 bei $\Theta = 90°$ bzw. 135° ist. Wie schon oben bemerkt wurde, muß nun das Minimum der Streuung in einer vorgegebenen Richtung keineswegs gerade bei dieser Geschwindigkeit liegen und wir können offenbar Q so wählen, daß nach (11) Übereinstimmung mit den Experimenten erreicht wird. Das Minimum von Σ nach Fig. 5 liegt bei etwa 110° und hat den Betrag 0,5. Dies zeigt jedenfalls an, daß unsere Formeln die Größenordnung richtig wiedergeben.

Lassen wir v größer werden, so wird jetzt R_0 nicht mehr ausgelöscht und wir haben anstatt (10) die Formel (11) zu verwenden. Diese unterscheidet sich von (10) außer durch den Faktor q im wesentlichen durch die

* E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **50**, 889, 1925.

Phasenkonstante δ. Wenn v wächst, wird nach (12) $\alpha = 1/ka$ kleiner, d. h. der Faktor $\cos\left[\sigma(0,a) - \frac{1}{ka}\ln\sin^2\frac{\vartheta}{2} - \delta\right]$ in (11) wird nicht so oft oszillieren wie in Fig. 5.

Die Abhängigkeit von Σ von ϑ ist von Bieler gemessen worden*. Bieler bestimmt aber nur zwei bis vier Punkte jeder Kurve und auch diese durch Mittelung über sehr große Winkelbereiche. Aus seinen Messungen kann daher auf den wirklichen Kurvenverlauf kein zwingender Schluß gezogen werden, insbesondere ist die von Bieler durch die gemessenen Punkte gelegte, monoton mit wachsendem Θ abnehmende Kurve willkürlich. Immerhin sprechen aber auch die Bielerschen Messungen dafür, daß Σ vom Typus der in Fig. 5 dargestellten Kurven ist, denn er findet bei Mg zwei Werte $\Sigma > 1$. Diese Punkte fallen außerhalb der von Bieler interpolierten Kurve, zeigen aber, daß Σ in der Art von Fig. 5 oszillieren muß.

Es sollen nun noch die Verhältnisse bei Helium diskutiert werden. Die Beobachtungen erstrecken sich hier auf ein großes Geschwindigkeits- und Winkelintervall**. In Fig. 6b ist zum Vergleich eine gemessene Kurve eingetragen. Man sieht, daß die berechnete Kurve qualitativ den Kurventypus wiedergibt und mehr kann ja bei den gemachten Vernachlässigungen nicht verlangt werden. Man erkennt leicht, daß man die Übereinstimmung wesentlich verbessern kann, wenn man ebenso wie in (11) annimmt, daß nicht die ganze Streuwelle nullter Ordnung, sondern nur ihr Bruchteil Q ausgelöscht wird, weiter, wenn man berücksichtigt, daß auch die Streuung zweiter, eventuell auch höherer Ordnung durch die Abweichungen des Potentials vom Coulombfeld beeinflußt wird. Die Durchführung dieser Rechnungen mag aber hier unterbleiben, da ihr Resultat uninteressant ist, solange wir nicht die Gestalt der Potentialmulde im Kern genauer kennen. Die Kurven, welche sich für Σ bei größerer Geschwindigkeit der einfallenden α-Teilchen ergeben, weichen natürlich mit wachsender Geschwindigkeit immer mehr von Fig. 6 ab. Dies ist durchaus verständlich, da wir ja dabei einerseits das Gebiet der ersten Resonanzstelle verlassen und andererseits auch die Streuwellen höherer Ordnung immer mehr modifiziert werden.

Wir wissen aus unseren allgemeinen Betrachtungen, daß durch den Resonanzeffekt die Streuung für gewisse Geschwindigkeiten ein Minimum annehmen muß. Es ist aber noch die Frage zu entscheiden, ob die Streuung,

* E. S. Bieler, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 434, 1924.
** E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **4**, 605, 1927.

bevor sie zum Minimum abnimmt, nicht zuerst ansteigt, ob also Σ für kleine Geschwindigkeiten nicht noch ein Maximum erreicht. Klassische Betrachtungen von Bieler*, Debye und Hardmeier** haben gezeigt, daß unter Voraussetzung eines anziehenden Potentials in der Nähe des Kernes, von der Gestalt A/r^3 oder A/r^4, Σ ohne vorher ein Maximum zu erreichen, abnimmt. Dasselbe Resultat dürfte auch nach der Quantentheorie richtig bleiben, wenn man mit Debye annimmt, daß für nicht zu kleine Abstände vom streuenden Kern dieser polarisierbar wird und wie ein Dipol wirkt***.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß unsere Betrachtungen für alle Kerne, außer für He, nur in der Näherung gelten, in welcher das n-Körperproblem durch ein dreidimensionales Potentialfeld ersetzt werden darf. Die nähere Rechnung zeigt, daß in dem hier betrachteten Falle, wo die Geschwindigkeit der einfallenden Teilchen relativ klein ist, die Hartreesche Näherung nur ungenaue Resultate liefert****. Es ist hingegen allgemein möglich, bei Berücksichtigung der zweiten Näherung (Austauschkräfte) den Einfluß des Kerns durch ein, mit der Energie der einfallenden Teilchen variierendes dreidimensionales Kraftfeld zu repräsentieren, so daß die hier durchgeführten qualitativen Betrachtungen auch noch in dieser Näherung ihre Geltung behalten.

§ 9. Schlußbemerkungen. Es ergibt sich somit, daß der Ramsauereffekt und die anomale Streuung von α-Strahlen im wesentlichen dieselbe Ursache haben und sich näherungsweise als Resonanzerscheinung im kontinuierlichen Energiespektrum einer Potentialmulde deuten lassen. Insbesondere zeigt es sich, daß die Anomalien der α-Strahlstreuung qualitativ denjenigen Abweichungen entsprechen, welche durch eine Potentialmulde

---

* E. S. Bieler, Proc. Cambr. Phil. Soc. **21**, 686, 1923.

** P. Debye und W. Hardmeier, Phys. ZS. **27**, 196, 1926; W. Hardmeier, ebenda **27**, 574, 1926; **28**, 181, 1927; Helv. Phys. Acta **1**, 193, 1928. E. Guth, Phys. ZS. **27**, 507, 1926.

*** Anmerkung bei der Korrektur: Dieser Umstand wird durch eine kürzlich mitgeteilte Rechnung von Th. Sexl, Naturwissenschaften **18**, 247, 1930, bestätigt. Ferner sei hier auch auf zwei weitere Mitteilungen von A. C. Banerji, Phil. Mag. **9**, 273, 1930 und Ch. Møller, Nature **125**, 459, 1930, hingewiesen, welche eine weitere Illustration der hier besprochenen Verhältnisse bieten. Allerdings gibt die in diesen Arbeiten verwendete Bornsche Näherungsmethode nur sehr ungenaue Resultate, da ja die Wellenlänge der radioaktiven α-Teilchen selbst von der Größenordnung des Kerndurchmessers ist. Dies ist auch der Grund, warum Banerji und Sexl an Stelle (10) bzw. (11) monotone Abhängigkeit vom Streuwinkel erhalten.

**** Am einfachsten läßt sich dies auf dem kürzlich von V. Fock, ZS. f. Phys. **61**, 126, 1930, angegebenen Wege zeigen.

im Kern hervorgerufen werden. Daß eine derartige Potentialmulde vorhanden ist, folgt auch unabhängig von den Streuversuchen aus den radioaktiven Zerfallserscheinungen.

Aus den bisherigen Erfahrungen kann über die Gestalt der Potentialmulde keine nähere Angabe gemacht werden, so daß wir mit der Annahme der Kugelsymmetrie auskommen. Eine Veranlassung, etwa dem α-Teilchen selbst eine spezielle Gestalt zu geben, wie dies vorgeschlagen wurde, besteht nicht. Es zeigt sich aber, daß wir offenbar auch dem α-Teilchen selbst eine Mulde zuschreiben müssen, nur dürfte diese nicht genügend tief sein, um etwa ein Proton — Li_5 — oder ein zweites α-Teilchen — Be_8 — stabil festzuhalten.

Anhang. Bei den Rechnungen, welche sich auf das Coulombfeld beziehen, spielen die Funktionen $\Gamma\left(\frac{i}{ka}+l+1\right)$ eine Rolle. Diese Funktionen können leicht berechnet werden, wenn $\Gamma(i\alpha+1)$ bekannt ist. Da diese Funktion in den zugänglichen Tabellensammlungen nicht zu finden ist und dieselbe zur Berechnung von Fig. 4 bestimmt werden mußte, sei hier ihr Real- und Imaginärteil im Bereich $0 < \alpha < 4$ in Fig. 7 angegeben. Dabei ist zu bemerken, daß für $\alpha > 3{,}5$ die Funktion nur ungenau bestimmt werden konnte.

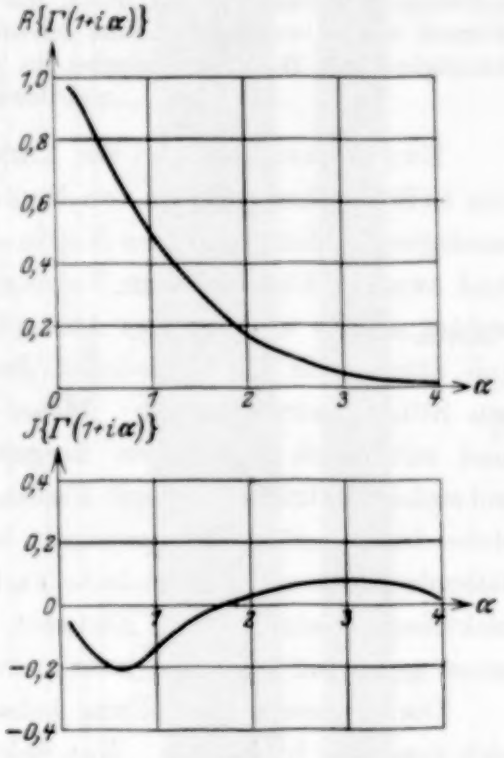


Fig. 7.

Herrn Prof. Heisenberg möchte ich für mehrfache Diskussionen über den hier behandelten Gegenstand auch an dieser Stelle herzlich danken.

Leipzig, Institut für theoretische Physik der Universität.

Das Absorptionsspektrum des Natriumhydrids.

Von **Takeo Hori** in Port-Arthur.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. März 1930.)

Ein neues Absorptionsspektrum in der Gegend von 3680 bis 4450 Å wurde aufgefunden. Es ähnelt dem neulich von Nakamura mitgeteilten Lithiumhydrid-Vielliniensspektrum und gehört zu einem Übergangstypus $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$. Der angeregte $^1\Sigma$-Zustand ist dadurch charakterisiert, daß sich seine Kernschwingungsniveaus nicht durch die von der gewöhnlichen Theorie verlangte Formel darstellen lassen. Eine Anomalie ähnlicher Art tritt auch in der Abhängigkeit der Rotationsenergien im Anregungszustand von der Schwingungsquantenzahl zutage.

Experimentelles. Vor kurzem ist eine ausführliche Arbeit über das LiH-Bandenspektrum von Nakamura* mitgeteilt worden. Ein völlig analoges Bandensystem des Natriumhydrids wurde von uns neu gefunden, und zwar in Absorption in Natriumdampf, der in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt wurde. Das Absorptionsrohr bestand aus einem Stahlrohr mit dünnen bis ins Ultraviolett durchsichtigen Glasfenstern und enthielt ein Stück Natriummetall. Dieses Rohr wurde zunächst gut evakuiert und mit durch Elektrolyse hergestelltem Wasserstoff gefüllt und dann entweder elektrisch oder mit Flammen angeheizt. Die Temperatur mußte dabei bis ungefähr 750° gesteigert werden, so daß das auf den Spalt auffallende Licht eine tief violette Farbe zeigte. Als Lichtquelle diente eine elektrische Lampe von 1 Kilowatt, die im Ultraviolett bis etwa 3000 Å einen genügend kräftigen kontinuierlichen Grund gab.

Die in dieser Abhandlung behandelten Absorptionsbanden erstrecken sich von 4450 bis 3680 Å. Man bekäme noch die Fortsetzung der Banden auf beiden Seiten dieser Gegend, wenn sie nicht durch die kontinuierliche Absorption verwischt würde.

Zur Aufnahme des Spektrums wurde ein Hilgergitter von 2 m Krümmungsradius verwendet, welches nach Runge-Paschen aufgestellt wurde und in zweiter Ordnung eine Dispersion von 0,23 mm/Å gab.

Ergebnisse und Analyse. Die NaH-Banden sind genau von derselben Struktur wie die LiH-Banden. Wegen des Charakters eines Vielliniensspektrums sehen sie beim ersten Anblick außerordentlich verwickelt aus. Die nähere Untersuchung ermöglicht jedoch, das ganze Spektrum

* G. Nakamura, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 80, 1929; ZS. f. Phys. **59**, 218, 1930.

in nicht mehr als 17 Einzelbanden einzuordnen, welche je aus einem einfachen, nach Rot abschattierten P- und R-Zweig bestehen und offenbar einem Übergang $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ angehören. Die Ergebnisse der Wellenlängen-

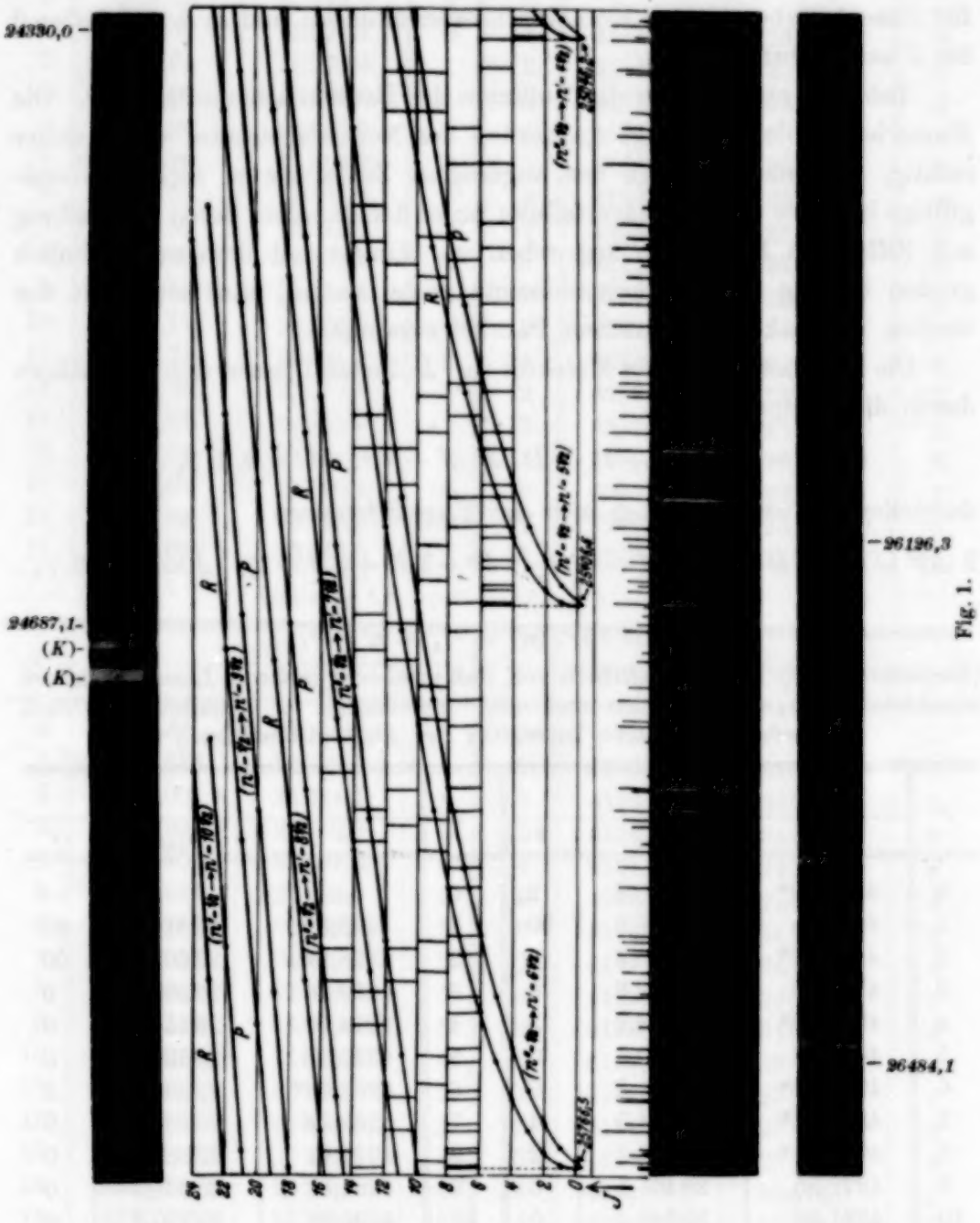


Fig. 1.

messungen sowie der Analyse sind zum größten Teil in den Tabellen 1 bis 2 zusammengestellt. In Fig. 1 sind einige vergrößerte Ausschnitte aus dem Absorptionsspektrum wiedergegeben und zum Teil einem Fortratdiagramm

gegenübergestellt. An ihr ist der äußerlich verwickelte, aber trotzdem sehr einfache Charakter des Spektrums deutlich zu erkennen.

Die Einzelbanden lassen sich in zwei Progressionen einteilen, die vom nullten und ersten Schwingungsquant des Grundzustandes ausgehen. Die für diese Angabe gültigen Kombinationsbeziehungen sind in den Tabellen 3 bis 5 aufgeführt.

Tabelle 6 stellt weiter die Nullinien der Banden schematisch dar. Die Numerierung der Schwingungsquanten des Normalzustandes n'' ist sicher richtig, während diejenige des angeregten Zustandes n' nicht die endgültige ist. Die Intensitätsverteilung unter den Banden, deren Beurteilung mit Ziffern in Klammern angegeben ist, stimmt mit dem ungewöhnlich großen Sprung des Trägheitsmoments (siehe unten), also auch mit der breiten Franck-Condonschen Parabel zusammen.

Die Rotationsterme des Moleküls im $^1\Sigma$-Zustand lassen sich angenähert durch die Formel

$$F(J) = B \cdot J(J+1) - D \cdot J^2 (J+1)^2, \quad J = 0, 1, 2, \ldots$$

darstellen. Hieraus ergeben sich die Termdifferenzen

$$2\,\Delta F(J) = 2B \cdot (2J+1) - 4D \cdot (2J^3 + 3J^2 + 3J + 1), \quad J = 1, 2, 3, \ldots$$

Tabelle 1a. ($n'' = {}^1/_2 \rightarrow n' = {}^1/_2$.)

(Bemerkung. Es kommt mehrfach vor, daß zwei oder mehrere Linien praktisch zusammenfallen; solche Linien sind mit * bezeichnet. I bedeutet die visuell geschätzte relative Intensität der Absorptionslinien.)

J	R			J	P		
	λ	$\nu_{vac.}$	I		λ	$\nu_{vac.}$	I
0	4230,62*	23630,6	2	0	—	—	—
1	4231,03	23628,3	00	1	4233,09	23616,8	00
2	4232,37*	23620,8	3	2	4235,89	23601,2	00
3	4234,86	23606,9	0	3	4239,70	23580,0	0
4	4238,22*	23588,2	3	4	4244,50	23553,6	0
5	4242,92	23562,0	0	5	4250,48	23520,2	0
6	4248,49*	23531,2	0	6	4257,34*	23482,3	3
7	4255,16*	23494,3	4	7	4265,56	23436,8	0
8	4262,80*	23452,2	2	8	4274,61	23387,4	0
9	4271,55	23404,1	0	9	4284,82	23331,7	0
10	4281,56	23349,4	0	10	4296,08	23270,5	0
11	4292,31*	23290,9	0	11	4308,40*	23204,0	1
12	4304,70	23224,0	0	12	4321,98	23131,0	0
13	4317,97*	23152,5	1				
14	4332,24	23076,3	00				

Tabelle 1b. ($n'' = {}^1/_2 \rightarrow n' = 1^1/_2$.)

J	R			J	P		
	λ	$\nu_{vac.}$	I		λ	$\nu_{vac.}$	I
0	4169,01*	23979,7	0	0	—	—	—
1	4169,30	23978,1	0	1	4171,32	23966,5	0
2	4170,64	23970,4	1	2	4174,02	23951,0	0
3	4172,99	23956,9	1	3	4177,73	23929,7	2
4	4176,38	23937,5	2	4	4182,44	23902,8	2
5	4180,80	23912,2	2	5	4188,19	23870,0	2
6	4186,15	23881,6	2	6	4194,98	23831,3	2
7	4192,55	23845,1	2	7	4202,76	23787,2	2
8	4200,08	23802,4	2	8	4211,55	23737,6	2
9	4208,56	23754,4	2	9	4221,48	23681,7	2
10	4218,11	23700,6	2	10	4232,37*	23620,8	3
11	4228,74	23641,1	2	11	4244,34	23554,2	2
12	4240,46	23575,7	1	12	4257,34*	23482,3	3
13	4253,18	23505,2	1	13	4271,51	23404,4	2
14	4267,04	23428,9	0	14	4286,71*	23321,4	2
15	4282,02	23346,9	0	15	4303,16*	23232,2	1
16	4297,98	23260,2	00	16	4320,44	23139,3	0
17	4315,09*	23168,0	0	17	4339,04	23040,1	00

Tabelle 1c. ($n'' = {}^1/_2 \rightarrow n' = 2^1/_2$.)

J	R			J	P		
	λ	$\nu_{vac.}$	I		λ	$\nu_{vac.}$	I
0	4108,37	24333,7	0	0	—	—	—
1	4108,65*	24332,0	7	1	4110,62	24320,4	0
2	4110,00	24324,1	4	2	4113,28	24304,7	2
3	4112,22	24310,9	5	3	4116,82	24283,8	3
4	4115,49	24291,6	5	4	4121,39	24256,8	3
5	4119,89*	24265,7	9	5	4126,99	24223,9	4
6	4124,95*	24235,9	8	6	4133,52	24185,7	4
7	4131,22	24199,1	5	7	4141,17	24141,0	4
8	4138,50	24156,6	5	8	4149,63*	24091,8	5
9	4146,71*	24108,7	8	9	4159,19	24036,4	4
10	4155,95	24055,1	4	10	4169,75	23975,5	3
11	4166,24	23995,7	3	11	4181,41*	23908,7	4
12	4177,51*	23931,0	2	12	4194,05	23836,6	2
13	4189,91	23860,2	2	13	4207,75	23759,0	2
14	4203,31	23784,1	1	14	4222,50	23676,0	2
15	4217,75*	23702,7	3	15	4238,22*	23588,2	3
16	4233,37	23615,2	1	16	4255,16*	23494,3	4
17	4250,06	23522,5	1	17	4273,22	23395,0	0
18	4267,82*	23424,6	0	18	4292,31*	23290,9	0
19	4286,71*	23321,4	2				

Tabelle 1d. ($n'' = {}^1/_2 \rightarrow n' = 3^1/_2$.)

J	R			J	P		
	λ	$\nu_{vac.}$	I		λ	$\nu_{vac.}$	I
0	4048,95	24690,8	7	0	—	—	—
1	4049,23	24689,1	2	1	4051,11	24677,6	0
2	4050,50	24681,4	4	2	4053,69	24661,9	2
3	4052,73	24667,8	4	3	4057,16	24640,8	3
4	4055,91	24648,4	5	4	4061,61	24613,9	4
5	4059,99*	24623,7	10	5	4067,03	24581,1	5
6	4065,14*	24592,5	8	6	4073,40	24542,6	6
7	4071,20	24555,9	6	7	4080,82*	24498,0	9
8	4078,24	24513,5	6	8	4089,06	24448,6	6
9	4086,22*	24465,6	9	9	4098,36	24393,1	6
10	4095,25	24411,7	6	10	4108,65*	24332,0	7
11	4105,23	24352,3	5	11	4119,89*	24265,7	9
12	4116,22	24287,3	5	12	4132,20	24193,4	5
13	4128,20	24216,8	4	13	4145,47*	24115,9	4
14	4141,20	24140,8	4	14	4159,81	24032,8	4
15	4155,33	24058,7	3	15	4175,15	23944,5	4
16	4170,37	23972,0	1	16	4191,54	23850,9	2
17	4186,57	23879,2	1	17	4209,10	23751,4	2
18	4203,92*	23780,6	2	18	4227,63	23647,7	2
19	4222,27	23677,3	0	19	4247,30	23537,7	0
20	4241,57	23569,6	0	20	4268,04	23423,4	0
21	4262,20	23455,5	0	21	4290,00	23303,4	0
22	4283,77	23337,4	0				

Tabelle 1e. ($n'' = {}^1/_2 \rightarrow n' = 4^1/_2$.)

J	R			J	P		
	λ	$\nu_{vac.}$	I		λ	$\nu_{vac.}$	I
0	3990,91*	25049,7	7	0	—	—	—
1	3991,13	25048,5	2	1	3993,00	25036,8	1
2	3992,39*	25040,6	7	2	3995,52	25021,0	2
3	3994,58	25026,9	4	3	3998,88	25000,0	3
4	3997,67	25007,5	5	4	4003,23	24972,8	4
5	4001,68*	24982,5	8	5	4008,46	24940,2	5
6	4006,66	24951,4	6	6	4014,64	24901,8	5
7	4012,58	24914,6	6	7	4021,80	24857,5	6
8	4019,42	24872,2	6	8	4029,92	24807,4	6
9	4027,22	24824,0	6	9	4038,91	24752,2	6
10	4035,99	24770,1	6	10	4048,95*	24690,8	7
11	4045,72	24710,5	6	11	4059,99*	24623,7	10
12	4056,47	24645,0	5	12	4071,90	24551,7	6
13	4068,16	24574,2	5	13	4084,85	24473,8	5
14	4080,82*	24498,0	9	14	4098,84*	24390,3	7
15	4094,56	24415,8	5	15	4113,74	24301,9	4
16	4109,92	24328,7	5	16	4129,68	24208,1	4
17	4124,95*	24235,9	8	17	4146,71*	24108,7	8
18	4141,68	24138,0	2	18	4164,72	24004,5	2
19	4159,51	24034,5	2	19	4183,79*	23895,1	3
20	4178,45	23925,6	1	20	4203,92*	23780,6	2
21	4198,50*	23811,3	2	21	4225,28	23660,4	1
22	4219,34	23693,7	0	22	4247,61*	23536,0	2

Tabelle 1f. ($n'' = {}^1/_2 \rightarrow n' = 5^1/_2$.)

J	R			J	P		
	λ	$\nu_{vac.}$	I		λ	$\nu_{vac.}$	I
0	3934,30	25410,3	0	0	—	—	—
1	3934,58*	25408,5	7	1	3936,37	25396,9	2
2	3935,79	25400,7	4	2	3938,75	25381,6	4
3	3937,90	25387,1	5	3	3942,05*	25360,4	7
4	3940,95	25367,4	5	4	3946,25*	25333,4	7
5	3944,96*	25341,7	10	5	3951,42*	25300,2	8
6	3949,77*	25310,8	9	6	3957,47	25261,5	6
7	3955,54	25273,9	7	7	3964,35*	25217,7	8
8	3962,24	25231,2	7	8	3972,33	25167,0	7
9	3969,86	25182,7	7	9	3981,11	25111,5	6
10	3978,39*	25128,7	9	10	3990,91*	25049,9	7
11	3987,86	25069,0	6	11	4001,68*	24982,5	8
12	3998,40	25003,0	5	12	4013,25	24910,4	5
13	4009,78	24932,0	5	13	4025,86	24832,4	5
14	4022,13	24855,4	5	14	4039,39	24749,2	5
15	4035,44	24773,5	5	15	4054,06	24659,7	3
16	4049,85	24685,3	4	16	4069,62	24565,4	3
17	4065,14*	24592,5	8	17	4086,22*	24465,6	9
18	4081,51	24493,8	2	18	4103,72	24361,3	2
19	4098,83*	24390,3	7	19	4122,27	24251,7	2
20	4117,33	24280,8	1	20	4141,92	24136,6	1
21	4136,76	24166,7	1	21	4162,69	24016,2	1
22	4157,20	24047,9	0	22	4184,44*	23891,4	1
23	4178,84	23923,4	0	23	4207,31	23761,5	00

Tabelle 1g. ($n'' = {}^1/_2 \rightarrow n' = 6^1/_2$.)

J	R			J	P		
	λ	$\nu_{vac.}$	I		λ	$\nu_{vac.}$	I
0	3879,38*	25770,0	2	0	—	—	—
1	3879,55	25768,9	2	1	3881,33	25757,1	1
2	3880,78	25760,7	3	2	3883,66	25741,6	4
3	3882,94*	25746,4	9	3	3886,88	25720,3	5
4	3885,87	25727,0	6	4	3890,99	25693,2	6
5	3889,71	25701,6	6	5	3895,99	25660,2	6
6	3894,44	25670,4	6	6	3901,91	25621,2	6
7	3900,12	25633,0	6	7	3908,73	25576,5	6
8	3906,70	25589,8	6	8	3916,41	25526,4	6
9	3914,18*	25540,9	7	9	3925,04	25470,3	6
10	3922,53	25486,6	6	10	3934,58*	25408,5	7
11	3931,81	25426,4	6	11	3944,96*	25341,7	10
12	3942,05*	25360,4	7	12	3956,42	25268,3	6
13	3953,19*	25288,9	6	13	3968,74	25189,8	5
14	3965,28	25211,8	6	14	3981,99	25106,0	5
15	3978,39*	25128,7	9	15	3996,22	25016,6	4
16	3992,39*	25040,6	7	16	4011,38	24922,1	3
17	4007,33	24947,2	3	17	4027,57	24821,9	3
18	4023,28	24848,3	2	18	durch K- (Verunreinigungs-)Linie überdeckt		
19	4040,18	24744,4	2	19	4062,83	24606,5	1
20	4058,21	24634,5	1	20	4082,02	24490,8	1
21	4077,17	24519,9	0	21	4102,23	24370,1	0
22	4097,26	24399,7	0	22	4123,44	24244,8	0
23	4118,25	24275,3	0	23	4145,47*	24115,9	4
24	4140,43	24145,3	0	24	4169,01*	23979,8	0

Tabelle 1h. ($n'' = {}^1/_2 \rightarrow n' = 7^1/_2$.)

J	R			J	P		
	λ	$\nu_{vac.}$	I		λ	ν_{vac}	I
0	3825,95	26129,9	1	0	—	—	—
1	3826,24	26127,9	2	1	3827,88	26116,7	1
2	3827,47	26119,5	4	2	3830,22	26100,8	3
3	3829,45	26106,0	5	3	3833,36	26079,4	5
4	3832,28	26086,1	6	4	3837,39	26052,0	6
5	3836,18	26060,2	6	5	3842,25*	26019,1	7
6	3840,87	26028,4	6	6	3848,09*	25979,6	10
7	3846,41	25990,9	6	7	3854,67	25935,2	6
8	3852,83	25947,6	6	8	3862,20	25884,7	6
9	3860,19*	25898,1	10	9	3870,64	25828,2	6
10	3868,35	25843,5	6	10	3879,99	25766,1	6
11	3877,47	25782,7	6	11	3890,19	25698,4	6
12	3887,46	25716,5	6	12	3901,32	25625,1	5
13	2898,37	25644,5	5	13	3913,36	25546,3	5
14	3910,26	25566,5	5	14	3926,34	25461,8	4
15	3923,02	25483,4	5	15	3940,22	25372,1	4
16	3936,75	25394,5	4	16	3955,04	25277,1	4
17	3951,42*	25300,2	8	17	3970,88	25176,2	4
18	3966,98	25201,0	4	18	3987,57*	25070,9	4
19	3983,57*	25096,0	3	19	4005,31	24959,8	1
20	4001,22	24985,3	1	20	4024,11	24843,2	1
21	4019,70	24870,5	0	21	durch K-(Verunreinigungs-)Linie überdeckt		
				22	4064,56	24596,0	0

Tabelle 1i. ($n'' = {}^1/_2 \rightarrow n' = 8^1/_2$.)

J	R			J	P		
	λ	$\nu_{vac.}$	I		λ	$\nu_{vac.}$	I
0	3774,27	26487,7	0	0	—	—	—
1	3774,63	26485,2	2	1	3776,17*	26474,4	5
2	3775,80	26477,0	3	2	3778,44	26458,5	2
3	3777,80	26462,9	4	3	3781,53	26436,8	4
4	3780,71	26442,6	5	4	3785,46	26409,4	5
5	3784,41	26416,7	5	5	3790,28	26375,8	5
6	3789,01	26384,7	6	6	3795,89	26336,8	5
7	3794,40*	26347,2	10	7	3802,42	26291,6	6
8	3800,76	26303,1	6	8	3809,81*	26240,6	8
9	3807,95	26253,4	6	9	3818,02*	26184,2	7
10	3815,99	26198,1	6	10	3827,15	26121,7	5
11	3824,93	26136,9	5	11	3837,22	26053,2	5
12	3834,72	26070,2	5	12	3848,09*	25979,6	10
13	3845,39*	25997,8	7	13	3859,77	25901,0	5
14	3857,07	25919,1	5	14	3872,56	25815,4	5
15	3869,56	25835,4	5	15	3886,14	25725,2	5
16	3882,94*	25746,4	9	16	3900,59*	25629,9	4
17	3897,39	25651,0	3	17	3916,10	25528,4	3
18	3912,69	25550,7	3	18	3932,54	25421,7	2
19	3928,96	25444,8	2	19	3949,77*	25310,8	9
20	3946,25*	25333,4	7	20	3968,22	25193,1	1
21	3964,35*	25217,7	8	21	3987,57*	25070,9	4
22	3983,57*	25096,0	3	22	4007,87	24943,9	1
23	4003,68	24970,0	0	23	4029,05	24812,8	0
				24	4051,51	24675,2	00

Tabelle 1j. ($n'' = {}^1/_2 \rightarrow n' = 9^1/_2$.)

J	R			J	P		
	λ	$\nu_{vac.}$	I		λ	$\nu_{vac.}$	I
0	3724,46	26841,9	0	0	—	—	—
1	3724,78	26839,6	3	1	3726,23	26829,2	0
2	3725,87	26831,8	5	2	3728,47	26813,1	3
3	3727,90	26817,2	5	3	3731,49	26791,4	5
4	3730,70	26797,0	5	4	3735,22*	26764,6	7
5	3734,39	26770,5	5	5	3740,02	26730,2	6
6	3738,91	26738,2	6	6	3745,53	26690,9	6
7	3744,24	26700,1	6	7	3751,91	26645,5	6
8	3750,45	26655,9	6	8	3759,12	26594,4	6
9	3757,51	26605,8	6	9	3767,20	26537,4	5
10	3765,42	26549,9	6	10	3776,16*	26474,4	5
11	3774,17	26488,4	5	11	3785,91	26406,3	5
12	3783,79	26421,1	5	12	3796,61	26331,8	5
13	3794,40*	26347,2	10	13	3807,69	26252,2	5
14	3805,71	26268,9	4	14	3820,63	26166,3	4
15	3818,02*	26184,2	7	15	3833,92	26075,6	4
16	3831,21	26094,0	4	16	3848,09*	25979,6	10
17	3845,39*	25997,8	7	17	3863,29	25877,4	3
18	3860,19*	25898,1	10	18	3879,38*	25770,0	2
19	3876,25	25790,8	2	19	3896,40	25657,5	1
20	3893,15	25678,9	1	20	3914,18*	25540,9	7
21	3911,11	25561,0	1	21	3933,26	25417,0	1
22	3929,90	25438,8	1	22	3953,19*	25288,9	6
23	3949,77*	25310,8	9	23	3973,99	25156,5	0
24	3970,34	25179,7	0				

Tabelle 1k. ($n'' = {}^1/_2 \rightarrow n' = 10^1/_2$.)

J	R			J	P		
	λ	$\nu_{vac.}$	I		λ	$\nu_{vac.}$	I
				4	3686,87	27115,6	5
5	3686,00	27122,0	6	5	3691,27	27083,3	7
6	3690,53	27088,7	6	6	3696,81	27042,6	6
7	3695,78	27050,2	7	7	3703,05	26997,1	6
8	3701,94	27005,2	7	8	3710,20*	26945,1	9
9	3708,76*	26955,5	10	9	3718,13	26887,6	6
10	3716,57	26898,9	7	10	3726,94	26824,1	6
11	3725,25	26836,2	6	11	3736,56	26755,0	6
12	3734,73	26768,1	5	12	3746,92*	26681,0	6
13	3745,02	26694,6	5	13	3758,31	26600,2	5
14	3756,27	26614,6	4	14	3770,49	26514,2	4
15	3768,32	26529,5	4	15	3783,65	26422,0	2
16	3781,28	26438,6	3	16	3797,57	26325,2	2
17	3795,19	26341,7	2	17	3812,52*	26222,0	1
18	3809,81*	26240,6	8	18	3828,20*	26114,6	1
19	3825,54	26132,7	2	19	3844,87	26001,3	0
20	3842,25*	26019,1	7	20	3862,50	25882,7	0
21	3859,77*	25901,0	5	21	3880,97	25759,5	0
22	3878,21	25777,8	0	22	3900,59*	25629,9	4

Tabelle 1l. ($n'' = {}^1/_2 \rightarrow n' = 11^1/_2$.)

J	R			J	P		
	λ	$\nu_{vac.}$	I		λ	$\nu_{vac.}$	I
				11	3688,92	27100,5	5
12	3687,30	27112,4	5	12	3699,15	27025,6	5
13	3697,50	27037,6	5	13	3710,20*	26945,1	9
14	3708,76*	26955,5	10	14	3722,36	26857,1	5
15	3720,48	26870,6	4	15	3735,22*	26764,6	7
16	3733,21	26779,0	3	16	3748,85	26667,3	2
17	3746,92*	26681,0	6	17	3763,40	26564,2	2
18	3761,35	26578,7	1	18	3778,91	26455,2	2
19	3776,80	26469,9	1	19	3785,37	26341,0	1
20	3793,01	26356,8	00	20	3812,52	26222,0	1
21	3810,48	26236,0	00	21	3830,88	26096,3	00
22	3828,20*	26114,6	1				

Tabelle 2a. ($n'' = 1^1/_2 \rightarrow n' = 1^1/_2$.)

J	R			J	P		
	λ	$\nu_{vac.}$	I		λ	$\nu_{vac.}$	I
1	4376,26	22844,2	0				
2	4377,62	22837,1	0	2	4381,18*	22818,5	3
3	4379,97	22824,9	1	3	4385,18	22797,7	0
4	4383,55	22806,2	2	4	4390,18	22771,7	1
5	4388,09	22782,6	2	5	4396,21	22740,5	2
6	4393,72	22753,4	3	6	4403,56	22702,5	2
7	4400,42	22718,7	2	7	4411,57	22661,3	2
8	4408,19*	22678,7	3	8	4420,91	22613,4	2
9	4417,12	22632,9	2	9	4431,37	22560,1	2
10	4427,31	22580,8	2				

Tabelle 2b. ($n'' = 1^1/_2 \rightarrow n' = 2^1/_2$.)

J	R			J	P		
	λ	$\nu_{vac.}$	I		λ	$\nu_{vac.}$	I
0	4308,95*	23201,0	1	0	—	—	—
1	4309,21	23199,6	0	1	4311,51	23187,2	0
2	4310,66	23191,8	1	2	4314,26	23172,5	0
3	4312,99	23179,3	2	3	4317,98*	23152,5	1
4	4316,41	23160,9	2	4	4322,90	23126,1	1
5	4320,85	23137,1	2	5	4328,71*	23095,1	2
6	4326,27*	23108,1	3	6	4335,66	23058,1	2
7	4332,76	23073,5	2	7	4343,54*	23016,2	3
8	4340,33	23033,3	2	8	4352,64	22968,1	3
9	4348,96	22987,6	3	9	4362,68	22915,3	3
10	4358,70	22936,2	3	10	4373,91	22856,4	3
11	4369,37	22880,2	3	11	4386,10	22792,9	2
12	4381,18*	22818,5	3	12	4399,38	22724,1	2
13	4394,25	22750,6	1	13	4413,82	22649,8	2
14	4408,19*	22678,7	3	14	4429,30	22570,6	1
15	4423,34	22601,0	1				

Tabelle 2c. ($n'' = 1^1/_2 \rightarrow n' = 3^1/_2$.)

J	R			J	P		
	λ	$\nu_{vac.}$	I		λ	$\nu_{vac.}$	I
				1	4245,97	23545,1	00
2	4245,30	23548,9	0	2	4248,69*	23530,1	0
3	4247,61*	23536,0	2	3	4252,55*	23508,7	2
4	4250,89	23517,9	1	4	4257,34*	23482,3	3
5	4255,16*	23494,3	4	5	4262,80*	23452,2	2
6	4260,43*	23465,2	3	6	4269,52	23415,3	1
7	4266,86	23429,9	1	7	4277,23*	23373,1	2
8	4274,11	23390,1	1	8	4286,00	23325,2	2
9	4282,48	23344,4	2	9	4295,72*	23272,5	2
10	4291,87	23293,3	2	10	4306,57	23213,8	2
11	4302,31	23236,8	2	11	4318,54	23149,5	2
12	4313.72	23175,4	2	12	4331,32	23081,2	2
13	4326,27*	23108,1	3	13	4345,28	23007,0	1
14	4339,91	23035,5	1	14	4360,35	22927,5	1
15	4354,54	22958,1	1				
16	4370,37	22875,0	1				
17	4387,33	22786,5	1				
18	4405,37	22693,2	1				

Tabelle 2d. ($n'' = 1^1/_2 \rightarrow n' = 4^1/_2$.)

J	R			J	P		
	λ	$\nu_{vac.}$	I		λ	$\nu_{vac.}$	I
1	4180,19	23915,6	0				
2	4181,41*	23908,7	4	2	4184,92	23888,6	0
3	4183,79*	23895,1	3	3	4188,37	23868,9	0
4	4186,88	23877,4	1	4	4192,94	23842,9	1
5	4191,06	23853,6	1	5	4198,50*	23811,3	2
6	4196,43*	23823,1	2	6	4205,09	23774,0	1
7	4202,58	23788,2	1	7	4212,57	23731,9	1
8	4209,56	23748,8	2	8	4221,10	23683,9	1
9	4217,75*	23702,7	3	9	4230,62*	23630,6	2
10	4226,86	23651,6	2	10	4241,09	23572,2	1
11	4237,03	23594,8	2	11	4252,55*	23508,7	2
12	4248,03	23533,7	1	12	4265,10	23439,5	1
13	4260,43*	23465,2	3	13	4278,63	23365,4	1
14	4273,60	23392,9	0	14	4293,29	23285,6	0
15	4287,86	23315,1	0	15	4308,95*	23201,0	1
16	4303,16*	23232,2	1	16	4325,77	23110,8	0
17	4319,65	23143,5	0	17	4343,54*	23016,2	3
18	4337,11	23050,4	0	18	4362,35	22917,0	0
19	4355,79	22951,5	0	19	4382,47	22811,8	00

Tabelle 2e. ($n'' = 1^1/_2 \rightarrow n' = 5^1/_2$.)

J	R			J	P		
	λ	$\nu_{vac.}$	I		λ	$\nu_{vac.}$	I
2	4119,46	24268,2	00	2	4122,76	24248,8	00
3	4121,57	24255,8	00	3	4126,13	24229,0	0
4	4124,76	24237,0	0	4	4130,59	24202,8	0
5	4128,76	24213,5	1	5	4135,93	24171,6	0
6	4133,73	24184,4	1	6	4142,27	24134,6	0
7	4139,82	24148,9	1	7	4149,63*	24091,8	5
8	4146,71*	24108,7	8	8	4157,96	24043,5	0
9	4154,77	24062,0	1	9	4167,15	23990,5	0
10	4163,75	24010,1	1	10	4177,51*	23931,0	2
11	4173,59	23953,5	0	11	4188,60	23867,6	0
12	4184,44*	23891,4	1	12	4200,84	23798,1	0
13	4196,43*	23823,1	2	13	4214,05	23723,5	0
14	4209,34	23750,0	0	14	4228,23	23643,9	0
15	4223,22	23672,0	0	15	4243,56	23558,5	00
16	4238,22*	23588,2	3	16	4259,89	23468,2	00
17	4254,11	23500,1	0	17	4277,23*	23373,1	2
18	4271,39	23405,0	0	18	4295,72*	23272,5	2
19	4289,35	23307,0	0	19	4315,09*	23168,0	0
20	4308,40*	23204,0	1				
21	4328,71*	23095,1	2				
22	4350,20	22981,0	00				

Die Anwendung der letzteren Formel auf die hierfür erhaltenen Zahlenwerte nach Tabellen 3 bis 5 ergibt die in dem Nullinienschema hinzugefügten Konstanten B und D, wobei die D-Werte sich innerhalb der Meßgenauigkeit als unabhängig von n herausstellen. Man sieht in denselben Tabellen eine gute Übereinstimmung der beobachteten Werte mit den berechneten.

Es verdient nun hervorgehoben zu werden, daß eine merkwürdige Anomalie in dem Gange der Schwingungsintervalle $\Delta\nu'$ vorhanden ist. Während nämlich die gewöhnliche Theorie die Abnahme der Intervalle mit wachsendem n' verlangt, nehmen sie in diesem Falle erst zu, erreichen einen Höchstwert bei $n' = 5\frac{1}{2}$, um dann allmählich auf normale Weise abzunehmen. Wendet man auf das Nullinienschema eine Entwicklung nach Potenzen von n an, so erhält man

$$\nu = 24019{,}7 + 345{,}2\,n' + 2{,}69\,n'^2 - 0{,}159\,n'^3 - 1133{,}3\,n'',$$

und infolgedessen lautet die Kernschwingungsformel für den angeregten Zustand

$$\omega_n' = 345{,}2 + 5{,}38\,n' - 0{,}477\,n'^2.$$

In enger Beziehung zu der obenerwähnten Anomalie steht die Abhängigkeit der Rotationsenergien im Anregungszustand von n', wobei wieder

Tabelle 3. $R(J-1) - P(J+1) = F''(J+1) - F''(J-1) = 2\Delta F''(J)$.

$n'' = {}^1/_2$.

J	$n' = {}^1/_2$	$1^1/_2$	$2^1/_2$	$3^1/_2$	$4^1/_2$	$5^1/_2$	$6^1/_2$	$7^1/_2$	$8^1/_2$	$9^1/_2$	$10^1/_2$	$11^1/_2$	$2\Delta F''(J)$ ber.
1	29,4	28,8	29,0	28,9	28,9	28,7	28,4	29,1	29,2	28,8			28,99
2	48,3	48,4	48,2	48,3	48,5	48,1	48,6	48,5	48,4	48,2			48,29
3	67,2	67,6	67,3	67,5	67,8	67,3	67,5	67,5	67,6	67,2			67,56
4	86,7	86,9	87,0	86,7	86,7	86,9	86,2	86,9	87,1	87,0			86,76
5	105,9	106,2	105,9	105,8	105,7	105,9	105,8	106,5	105,8	106,1			105,90
6	125,2	125,0	124,7	125,7	125,0	124,1	125,1	125,0	125,1	125,0	124,9		124,95
7	143,8	144,0	144,1	143,9	144,0	143,7	144,0	143,7	144,1	143,8	143,6		143,89
8	162,6	163,4	162,7	162,8	162,4	162,4	162,7	162,7	163,0	162,7	162,6		162,72
9	181,7	181,6	181,1	181,5	181,4	181,3	181,3	181,5	181,4	181,5	181,1		181,41
10	200,1	200,2	200,0	199,9	200,3	200,2	199,2	199,7	200,2	199,5	200,5		199,95
11	218,4	217,5	218,5	218,3	218,4	218,3	218,3	218,4	218,5	218,1	217,9		218,33
12		236,7	236,3	236,3	236,7	236,6	236,6	236,4	235,9	236,2	236,0		236,53
13		254,3	255,0	254,5	254,7	253,8	254,4	254,7	254,8	254,8	253,9	255,3	254,51
14		273,0	272,0	272,3	272,3	272,3	272,3	272,4	272,6	271,6	272,6	273,0	272,30
15		289,6	289,8	289,9	289,9	290,0	289,7	289,4	289,2	289,3	289,4	288,2	289,85
16		306,8	307,7	307,3	307,1	307,9	306,8	307,2	307,0	306,8	307,5	306,4	306,15
17			324,3	324,3	324,2	324,0	—	323,6	324,7	324,0	324,0	323,8	324,20
18				341,3	340,8	340,8	340,7	340,7	340,2	340,3	340,4	340,0	340,96
19				356,0	357,4	357,2	357,7	357,8	357,6	357,2	357,9	356,7	357,44
20				373,9	374,1	374,1	374,3	—	373,9	373,8	373,2	373,6	373,60
21					389,6	389,4	389,7	389,4	389,5	390,0	389,2		389,44
22						405,2	404,0		404,9	404,5			404,94
23							419,9		420,8				420,09

Tabelle 4. $R(J-1) - P(J+1) = F''(J+1) - F''(J-1) = 2\,\Delta F''(J)$.
$n'' = 1^1/_2$.

J	$n' = 1^1/_2$	$2^1/_2$	$3^1/_2$	$4^1/_2$	$5^1/_2$	$2\,\Delta F''(J)$ ber.
1	28,2	28,5				28,2
2	46,5	47,1		46,7	46,4	47,1
3	65,4	65,7	66,6	65,8	65,4	65,7
4	84,4	84,2	83,8	83,8	84,2	84,3
5	103,7	102,8	102,6	103,4	102,4	102,7
6	121,3	120,9	121,2	121,7	121,7	121,4
7	140,0	140,0	140,0	139,2	140,9	140,0
8	158,6	158,2	157,4	157,6	158,4	158,2
9		176,9	176,3	176,6	177,7	176,5
10		194,7	194,9	194,0	194,4	194,6
11		212,1	212,1	212,1	212,2	212,5
12		230,4	229,8	229,4	230,0	230,1
13		247,9	247,9	248,1	247,5	247,8
14				264,2	264,6	264,2
15				282,1	281,8	281,8
16				298,9	298,9	298,6
17				315,2	315,7	315,1
18				331,7	332,1	331,4

Tabelle 5. $R(J) - P(J) = F'(J+1) - F'(J-1) = 2\,\Delta F'(J)$.

J	$n' = 1/_2$	$2\,\Delta F'$	$n' = 1^1/_2$		$2\,\Delta F'$	$n' = 2^1/_2$		$2\,\Delta F'$	$n' = 3^1/_2$		$2\,\Delta F'$
	$n'' = 1/_2$	ber.	$n'' = 1/_2$	$n'' = 1^1/_2$	ber.	$n'' = 1/_2$	$n'' = 1^1/_2$	ber.	$n'' = 1/_2$	$n'' = 1^1/_2$	ber.
1	11,5	11,6	11,6		11,6	11,6	12,4	11,6	11,5		11,6
2	19,6	19,2	19,4	19,6	19,3	19,4	19,3	19,3	19,5	18,8	19,3
3	26,9	26,9	27,2	27,2	27,0	27,1	26,8	27,0	27,0	27,3	27,0
4	34,6	34,5	34,7	34,5	34,7	34,8	34,8	34,7	34,5	35,6	34,6
5	41,8	42,1	42,2	42,1	42,3	41,8	42,0	42,3	42,6	42,1	42,3
6	48,9	49,6	50,3	50,9	49,9	50,2	50,1	49,9	49,9	49,9	49,8
7	57,5	57,1	57,9	57,4	57,4	58,1	57,3	57,4	57,9	56,8	57,3
8	64,8	64,6	64,8	65,3	64,8	64,8	65,2	64,9	64,9	64,9	64,8
9	72,4	71,9	72,7	72,8	72,2	72,3	72,3	72,3	72,5	71,9	72,2
10	78,9	79,2	79,8		79,5	79,6	79,8	79,6	79,7	79,5	79,4
11	86,9	86,3	86,9		86,7	87,0	87,3	86,8	86,6	87,3	86,7
12	93,0	93,4	93,4		93,8	94,4	94,4	93,9	93,9	94,2	93,8
13			100,8		100,8	101,2	100,8	100,9	100,9	101,1	100,8
14			107,5		107,7	108,1	108,1	107,8	108,0	108,0	107,7
15			114,7		114,5	114,5		114,6	114,2		114,4
16			120,9		121,2	120,9		121,3	121,1		211,1
17			127,9		127,6	127,5		127,7	127,8		127,5
18						133,7		134,1	132,9		133,8
19									139,6		140,0
20									146,2		146,0
21									152,1		152,1

Tabelle 5 (Fortsetzung).

J	$n' = 4^1/_2$		$2\,\Delta F''$	$n' = 5^1/_2$		$2\,\Delta F''$	$n' = 6^1/_2$	$2\,\Delta F''$	$n' = 7^1/_2$	$2\,\Delta F''$
	$n'' = {}^1/_2$	$n'' = 1^1/_2$	ber.	$n'' = {}^1/_2$	$n'' = 1^1/_2$	ber.	$n'' = {}^1/_2$	ber.	$n'' = {}^1/_2$	ber.
1	11,7		11,6	11,6		11,5	11,8	11,4	11,2	11,3
2	19,6	20,1	19,3	19,1	19,4	19,1	19,1	19,0	18,7	18,8
3	26,9	26,2	26,9	26,7	26,8	26,7	26,1	26,5	26,6	26,3
4	34,7	34,5	34,6	34,0	34,2	34,3	33,8	34,1	34,1	33,8
5	42,3	42,3	42,1	41,5	41,9	41,9	41,4	41,6	41,1	41,2
6	49,6	49,1	49,7	49,3	49,8	49,4	49,2	49,0	48,8	48,6
7	57,1	56,3	57,2	56,2	57,1	56,8	56,5	56,4	55,7	55,9
8	64,8	64,9	64,6	64,2	65,2	64,2	63,4	63,7	62,9	63,1
9	71,8	72,1	72,0	71,2	71,5	71,5	70,6	71,0	69,9	70,3
10	79,3	79,4	79,3	78,8	79,1	78,8	78,1	78,1	77,4	77,4
11	86,8	86,1	86,4	86,5	85,9	85,9	84,7	85,2	84,3	84,4
12	93,3	94,2	93,5	92,6	93,3	92,9	92,1	92,2	91,3	91,3
13	100,4	100,2	100,5	99,6	99,6	99,9	99,1	99,0	98,2	98,1
14	107,7	107,3	107,4	106,2	106,1	106,7	105,8	105,8	104,7	104,8
15	113,9	114,1	114,1	113,8	113,5	113,4	112,1	112,4	111,3	111,4
16	120,6	121,4	120,8	119,9	120,0	120,0	118,5	119,0	117,4	117,9
17	127,2	127,3	127,2	126,9	127,0	126,3	125,3	125,3	124,0	124,1
18	133,5	133,4	133,5	132,5	132,5	132,6	—	131,5	130,1	130,2
19	139,4	139,7	139,6	138,6	139,0	138,7	137,9	137,5	136,2	136,2
20	145,0		145,6	144,2		144,6	143,7	143,4	142,1	142,0
21	150,9		151,4	150,5		150,4	149,8	149,1		
22	157,7		157,0	156,5		155,9	154,9	154,6		
23				161,9		161,3	159,4	159,9		
24							165,5	165,0		

J	$n' = 8^1/_2$	$2\,\Delta F''$	$n' = 9^1/_2$	$2\,\Delta F''$	$n' = 10^1/_2$	$2\,\Delta F''$	$n' = 11^1/_2$	$2\,\Delta F''$
	$n'' = {}^1/_2$	ber.	$n'' = {}^1/_2$	ber.	$n'' = {}^1/_2$	ber.	$n'' = {}^1/_2$	ber.
1	10,8	11,2	10,4	11,0				
2	18,5	18,6	18,7	18,4				
3	26,1	26,0	25,8	25,7				
4	33,2	33,4	32,4	33,0				
5	40,9	40,7	40,3	40,3	38,7	39,7		
6	47,9	48,0	47,3	47,5	46,1	46,8		
7	55,6	55,3	54,6	54,6	53,1	53,8		
8	62,5	62,4	61,5	61,7	60,1	60,8		
9	69,2	69,6	68,4	68,7	67,9	67,7		
10	76,4	76,6	75,5	75,6	74,8	74,6		
11	83,7	83,5	82,1	82,5	81,2	81,3		
12	90,6	90,4	89,3	89,2	87,1	87,9	86,8	86,6
13	96,8	97,0	95,0	95,9	94,4	94,5	92,4	93,0
14	103,7	103,6	102,6	102,4	100,4	100,9	98,4	99,3
15	110,2	110,1	108,6	108,8	107,5	107,2	106,0	105,5
16	116,5	116,6	114,4	115,1	113,4	113,4	111,7	111,6
17	122,6	122,7	120,4	121,1	119,7	119,3	116,8	117,4
18	129,0	128,7	128,1	127,1	126,0	125,2	123,3	123,2
19	134,0	134,6	133,3	132,9	131,4	130,9	128,9	129,8
20	140,3	140,3	138,0	138,5	136,4	136,4	134,8	134,2
21	146,8	145,9	144,0	144,0	141,5	141,8	139,7	139,4
22	152,1	151,2	149,9	149,3	147,9	146,9		
23	157,2	156,4	154,3	154,3				

Tabelle 6. Nullinienschema.

		D''	0,000 33		
		B_n''	$4{,}83_4$		$4{,}70_4$
D'	B_n'	n'' / n'	$1/2$	$\Delta\nu'$	$1\,1/2$
0,000 18	$1{,}92_5$	$1/2$	23 626,5 (0)		
		$\Delta\nu'$	349,6		
	$1{,}93_3$	$1\,1/2$	23 976,1 (2)	1133,6	22 842,5 (4)
		$\Delta\nu'$	353,9		
	$1{,}93_5$	$2\,1/2$	24 330,0 (5)	1133,4	23 196,6 (5)
		$\Delta\nu'$	357,3		
	$1{,}93_2$	$3\,1/2$	24 687,3 (7)	1132,9	23 554,4 (5)
		$\Delta\nu'$	358,9		
	$1{,}92_7$	$4\,1/2$	25 046,2 (9)	1133,2	23 913,0 (4)
		$\Delta\nu'$	360,4		
	$1{,}91_5$	$5\,1/2$	25 406,6 (10)	1133,4	24 273,2 (0)
		$\Delta\nu'$	359,9		
	$1{,}90_0$	$6\,1/2$	25 766,5 (10)		
		$\Delta\nu'$	359,8		
	$1{,}88_3$	$7\,1/2$	26 126,3 (9)		
		$\Delta\nu'$	357,8		
	$1{,}86_3$	$8\,1/2$	26 484,1 (9)		
		$\Delta\nu'$	354,4		
	$1{,}84_0$	$9\,1/2$	26 838,5 (9)		

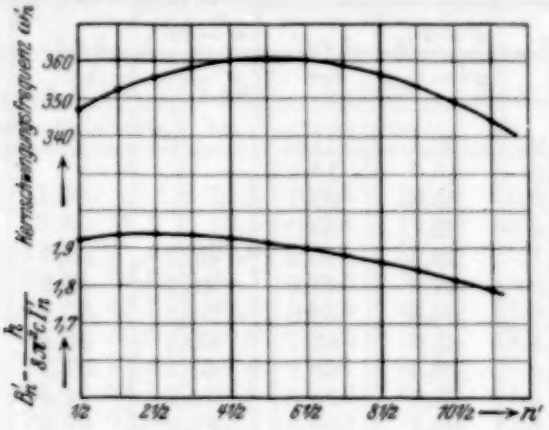


Fig. 2.

eine Besonderheit zutage tritt. Anstatt der gebräuchlichen Formel $B_n' = B_e' - \alpha n'$ gilt hier nämlich

$$B_n' = 1{,}92 + 0{,}009\, n' - 0{,}0018\, n'^2.$$

In Fig. 2 ist der Verlauf der ω_n'- sowie der B_n'-Werte als Funktion von n' graphisch dargestellt. Ganz analoge Verhältnisse treten, wie Nakamura

deutlich nachgewiesen hat, auch bei dem LiH-Molekül auf. Das Wesen dieser Art der Anomalie scheint aber noch ganz unklar zu sein*.

Wenn man von dieser Unklarheit absieht, bekommt man für den Anregungszustand die folgenden Molekularkonstanten:

$$\omega'_e = 345; \quad B'_e = 1{,}92;$$
$$D'_e = 2{,}3 \cdot 10^{-4}\,\text{(ber.)}^{**},\ 1{,}8 \cdot 10^{-4}\,\text{(beob.)};$$
$$I'_e = 14{,}4 \cdot 10^{-40}\,\text{g} \cdot \text{cm}^2; \quad r'_e = 3{,}0 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Im Grundzustand ist keine Anomalie zu finden. Die Konstanten hierfür sind:

$$\omega''_e = 1133; \quad B''_e = 4{,}89_9;$$
$$D''_e = 3{,}7 \cdot 10^{-4}\,\text{(ber.)}^{**},\ 3{,}3 \cdot 10^{-4}\,\text{(beob.)};$$
$$I''_e = 5{,}6_5 \cdot 10^{-40}\,\text{g} \cdot \text{cm}^2; \quad r''_e = 1{,}9 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Was das Emissionsspektrum des NaH anbetrifft, so liegt eine Mitteilung von Johnson*** vor. Die von ihm erhaltenen Emissionslinien lassen sich aber im Absorptionsspektrum nicht erkennen, und es ist uns nicht gelungen, irgendwelche Kombinationsbeziehungen zwischen den beiden Spektren festzustellen.

Zum Schluß möchte ich Herrn T. Miyata für seine Hilfe bei der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank aussprechen.

Port-Arthur (Süd-Mandschurei), Physikal. Lab. d. Techn. Hochschule.

---

* Anmerkung bei der Korrektur: W. Weizel (ZS. f. Phys. **60**, 599, 1930) hat neulich eine Erklärung für die Anomalien des angeregten Terms gegeben, indem er die Entkopplung des Elektronendrehimpulses von der Kernachse infolge der Rotation annahm.

** $D_e = \dfrac{4\,B_e^3}{\omega_e^2}$.

*** E. H. Johnson, Phys. Rev. **29**, 85, 1927.

Über die Absorption der Resonanzlinie im Quecksilberdampf bei Zumischung von Fremdgasen*.

Von **Edel-Agathe Neumann** in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 13. März 1930.)

Die Verbreiterung der Quecksilberresonanzlinie in Absorption bei Zusatz verschiedener Fremdgase wird durch die Veränderung der Gesamtabsorption der von einer Resonanzlampe gelieferten Strahlung in einer Quecksilberdampfschicht konstanter Dichte mit Hilfe einer photoelektrischen Zelle gemessen. Es ergibt sich, daß, auf gleiche gaskinetische Stoßzahlen gerechnet, die verbreiternde Wirkung für Luft und Argon etwa gleich stark, für Helium und Wasserstoff jedoch bedeutend geringer ist, daß also für die Linienverbreiterung durch Stoß nicht nur die kinetischen Stoßzahlen, sondern verschiedene weitere Eigenschaften der stoßenden Moleküle (Molekulargewicht, elektrische Molekularfelder, Resonanzeigenschaften) maßgebend sind.

Einleitung. Die Art der verbreiternden Wirkung zugesetzter Fremdgase auf die Resonanzlinie 2536,7 Å des Quecksilberdampfes ist der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Nach Füchtbauer und Joos** nimmt die Halbwertsbreite der Linie bei der Mehrzahl der zugemischten Gase proportional der Dichte des Gases zu. Orthmann*** konnte durch Absorptionsmessungen am Quecksilberdampf bei zugemischtem Wasserstoff zeigen, daß nicht eigentlich die Dichte dabei maßgebend ist, vielmehr eine Größe, die sich bei gleichbleibender Temperatur proportional der Dichte, bei gleichbleibender Dichte proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur ändert, die sich mit anderen Worten so verhält, wie es nach der kinetischen Gastheorie die mittlere Anzahl der Zusammenstöße zwischen einem Atom des absorbierenden Dampfes und Fremdgasmolekülen in der Zeiteinheit tut. Das Orthmannsche Resultat steht also im Einklang mit den Aussagen der Lorentzschen Stoßdämpfungstheorie, d. h. es bedeutet, daß sich in dem dort untersuchten Falle die Rechenmethode dieser Theorie auf die Absorptionserscheinungen bei Fremdgaszusatz anwenden läßt. Andererseits sind Füchtbauer und seine Mitarbeiter**** bei Untersuchung der Gestalt der durch Fremdgas hohen Druckes verbreiterten Linie auf Erscheinungen gestoßen, über die die

* Berliner Dissertation.

** Chr. Füchtbauer und G. Joos, Phys. ZS. **23**, 73, 1922.

*** W. Orthmann, Ann. d. Phys. **78**, 601, 1925.

**** Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914; Chr. Füchtbauer und G. Joos, l. c.; Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.

Stoßdämpfungstheorie keine Rechenschaft gibt, so die asymmetrische Verbreiterung der Linie und die Abhängigkeit dieser Asymmetrie von der Natur des beigemischten Gases, ferner eine Abhängigkeit der Verbreiterung von der $\frac{2}{3}$-Potenz der Dichte bei zugemischtem CO_2 (Füchtbauer-Joos), was bei konstanter Temperatur eine Abhängigkeit von der $\frac{2}{3}$-Potenz der Stoßzahl bei diesem Gase bedeutet. Wiederum konnte Orthmann* zeigen, daß die Verbreiterung der Absorptionslinie $\lambda = 2536{,}7$ Å des Quecksilberdampfes durch Wasserstoff bei Drucken bis zu einer Atmosphäre größenordnungsmäßig mit derjenigen übereinstimmt, die man erhält, wenn man den gaskinetischen Wasserstoffmoleküldurchmesser und den einer Arbeit von Stuart** entnommenen Durchmesser des angeregten Quecksilberatoms in den Ausdruck für die mittlere Stoßzahl einsetzt und mit Hilfe der so gefundenen Stoßzahl nach der Lorentzschen Stoßdämpfungstheorie rechnet. In einer Arbeit von Orthmann und Pringsheim*** führt die Einsetzung des auf entsprechende Weise gefundenen Wertes für die Verbreiterung in die Rechnung zu guter Übereinstimmung mit den Messungen an der Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes bei Zusatz eines Edelgasgemisches von 250 mm Druck.

Die Anwendbarkeit und Wirksamkeit der Lorentzschen Stoßdämpfungstheorie bei der Erfassung der Absorptionserscheinungen bei Fremdgaszusatz scheint also in gewissen Fällen erwiesen, im allgemeinen jedoch nur begrenzt zu sein. Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zur Festlegung ihrer Grenzen. Es wird in ihr ein Vergleich des Einflusses verschiedener Zusatzgase auf die Breite der Absorptionslinie 2536,7 Å des Quecksilberdampfes durchgeführt. Folgende Frage wird gestellt: Ist die Übertragbarkeit der Lorentzschen Rechenmethode so weitgehend, daß man die Linienverbreiterung durch ein beliebiges Gas bei mäßigen Drucken (< 1 Atm.) formal so erfassen kann, als beruhe sie auf gaskinetischen Zusammenstößen, oder ist sie es nicht? Ist also die Verbreiterung der Linie für ein beliebiges Zusatzgas proportional einer Stoßzahl, die man unter Benutzung des gaskinetischen Moleküldurchmessers des Gases und etwa nach dem Vorgange Orthmanns des Durchmessers des angeregten Quecksilberatoms berechnet, oder spielen, wie als erster wohl Schütz**** vermutete, für die Wirkungsquerschnitte der zugesetzten Gasmoleküle bei der Verbreiterung außer den gaskinetischen Molekülradien noch andere

* l. c.
** H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.
*** W. Orthmann und P. Pringsheim, ebenda **43**, 9, 1927.
**** W. Schütz, ebenda **45**, 30, 1927.

Eigenschaften der Gase eine Rolle, wie das bei der Auslöschung der Fluoreszenz der Fall ist?

Bei den Messungen wurde als Maß für die Linienverbreiterung die Herabsetzung der Gesamtabsorption der Resonanzlinie in der untersuchten Quecksilberdampfschicht betrachtet. In welcher Weise Linienbreite und Gesamtabsorption voneinander abhängen, läßt sich nur bei genauer Kenntnis der Liniengestalt exakt angeben. Setzt man sowohl für die primär einfallende Linie als auch für die verbreiterte Absorptionslinie einen exponentiellen Intensitätsverlauf nach Rayleigh voraus, so läßt sich die Gesamtabsorption in ihrer Abhängigkeit von der Halbwertsbreite der Absorptionslinie bei gleichbleibender Gestalt der einfallenden Linie in einer Reihenentwicklung darstellen, die von Orthmann* angegeben worden ist. Diese Voraussetzung ist aber selbst dann nicht erfüllt, wenn infolge geeigneter Wahl der Lichtquelle (siehe unten) die einfallende Linie weitgehend ungestört, d. h. lediglich durch den Dopplereffekt und die gegen ihn zu vernachlässigende Strahlungsdämpfung verbreitert ist, und wenn man den Umstand vernachlässigt, daß nach Drude und Voigt bei Stößen die exponentielle Verteilung nicht genau erhalten bleibt. Es hat sich nämlich gezeigt**, daß die Quecksilberresonanzlinie nicht einfach ist, sondern aus fünf Hyperfeinstrukturkomponenten besteht, deren Gestalt ihrerseits von der der Fehlerkurven abweicht und noch nicht völlig geklärt ist***. Da es sich aber bei der vorliegenden Arbeit nicht um eine Ermittlung der Linienbreite selbst, sondern um einen qualitativen Vergleich der Verbreiterung durch verschiedene Gase handelt, so ist für uns eine Kenntnis des genauen funktionalen Zusammenhangs zwischen Linienbreite und Gesamtabsorption nicht erforderlich. Ist die Halbwertsbreite der Absorptionslinie nur insofern von der Natur des zugesetzten Gases abhängig, als diese die oben definierte Stoßzahl bestimmt, so müssen die Kurven, die für die verschiedenen Zusatzgase die Absorption in Abhängigkeit von der Stoßzahl darstellen, und deren Verlauf im einzelnen uns nach dem soeben Gesagten unmittelbar nichts abzulesen gestattet****, jedenfalls aufeinanderfallen.

---

* l. c.

** A. v. Malinowski, Ann. d. Phys. **44**, 935, 1914; R. W. Wood, Phil. Mag. **50**, 761, 1925; M. Schein, Ann. d. Phys. **85**, 257, 1928.

*** M. Schein, Ann. d. Phys. **85**, 257, 1928; P. Kunze, ebenda, S. 1013.

**** Kurz bevor die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Versuche abgeschlossen wurden, erschien eine Arbeit von R. Minkowski (ZS. f. Phys. **55**, 16, 1929), in der die Verbreiterung der Natrium-*D*-Linie durch zugesetzte Fremdgase niedrigen Druckes behandelt wird. Die dort verwandte Versuchs-

Als Lichtquelle diente, wie üblich, eine Woodsche Resonanzlampe mit wohldefiniertem Quecksilberdampfdruck.

Versuchsanordnung und Meßmethode.

A. Überblick (siehe Fig. 1).

Das Licht der Quecksilberbogenlampe Q wurde direkt, ohne Zwischenschaltung eines Monochromators, durch die Linse L_1 auf die Resonanzlampe R geworfen, ein Bündel des Resonanzlichtes, das diese emittierte,

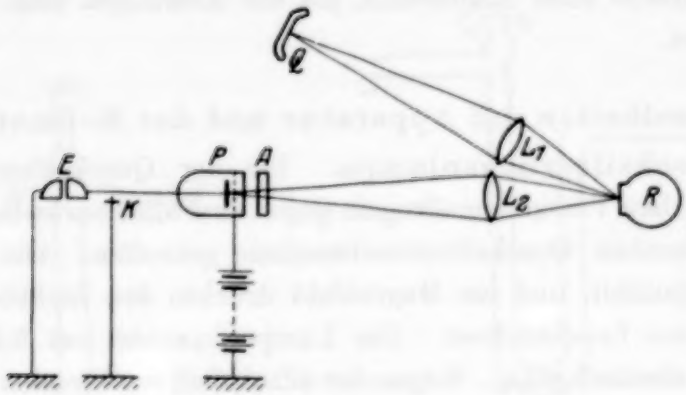


Fig. 1.

durch die Linse L_2 (nicht in der Reflexionsrichtung!) auf die lichtempfindliche Platte der Photozelle P. Diese stand in Verbindung mit dem einen Quadrantenpaar des in Quadrantenschaltung benutzten Dolezalekelektrometers E. An die Anode der Photozelle wurde ein passendes Hilfspotential gelegt. Die Absorptionszelle A wurde abwechselnd in den Strahlengang gebracht und wieder daraus entfernt, und es wurde jedesmal der dazugehörige Photostrom gemessen. Dies geschah durch Bestimmung der Aufladegeschwindigkeit in der Weise, daß die Elektrometerausschläge innerhalb eines festgelegten Zeitintervalls $t_2 - t_1$ abgelesen wurden. (t_1, t_2 gerechnet vom Beginn der Belichtung der Photozelle durch Hebung einer

---

methode hat vor der bei der vorliegenden Arbeit benutzten den Vorzug, daß sie direkt die Liniengestalt liefert und dadurch den Einfluß der Zusatzgase weiter in die Einzelheiten verfolgen läßt, als der Vergleich der Gesamtabsorptionen es erlaubt. Über die in der Minkowskischen Arbeit in erster Linie behandelte asymmetrische Verbreiterung durch Fremdgas läßt z. B. die in der vorliegenden Arbeit geschilderte Meßmethode gar keine Aussagen zu, so kann offenbar bei gleicher Gesamtabsorption die Asymmetrie gerade im entgegengesetzten Sinne liegen (vgl. auch Fußnote S. 391). Trotzdem sind die in der vorliegenden Arbeit behandelten Messungen am Quecksilber wohl nicht wertlos, insbesondere, da hier Zusatzgase verglichen werden, deren sehr verschiedenartige Wechselwirkung mit Quecksilber-2 $^3P_1$-Atomen schon aus Photolumineszenzarbeiten bekannt ist.

zwischen Absorptionszelle und Photozelle befindlichen Fallklappe als $t = 0$. Meist wurde $t_1 = 12$ sec, $t_2 = 36$ sec gewählt.)

Die Apparatur stand in einem Zimmer, in dem noch nie mit Quecksilber gearbeitet worden war, das wenige zu den Untersuchungen gebrauchte Quecksilber befand sich durchweg in luftdicht verschlossenen Behältern, und die Pumpanlage, an der die Absorptionszelle mit den zu untersuchenden Gasen gefüllt wurde, war in einem anderen Raume untergebracht. So wurde ein Quecksilberdampfgehalt in der Zimmerluft vermieden, der, insbesondere durch seine Inkonstanz, für die Messungen eine Fehlerquelle bedeutet hätte.

B. Einzelheiten der Apparatur und der Meßmethode.

Die Quecksilberbogenlampe. Bei der Quecksilberbogenlampe waren die üblichen Vorsichtsmaßregeln gegen eine allzustarke Selbstumkehr der heraustretenden Quecksilberresonanzlinie getroffen: Die Elektroden waren wassergekühlt, und ein Magnetfeld drückte den Lichtbogen an die Vorderwand des Leuchtrohres. Die Lampe brannte mit 8,2 Amp. und 20 bis 25 Volt ziemlich ruhig. Wegen des allmählich wachsenden Strömungswiderstandes in den Wasserleitungshähnen verschlechterte sich jedoch mit der Zeit stets die Kühlung. Das bedingte einen Gang in der Selbstabsorption des Bogenlichtes und damit in der Intensität der Resonanzstrahlung (siehe unten S. 377).

Die Resonanzlampe. Die Resonanzlampe bestand aus einem kugelförmigen Glasgefäß mit aufgekittetem Quarzfenster und einem Ansatz von der aus Fig. 2 ersichtlichen Gestalt. Der Rohransatz sollte 1. den Anschluß an die Hochvakuumpumpe vermitteln, 2. gestatten, einen Quecksilbertropfen unterzubringen und auf konstanter Temperatur zu halten, der den zur Erzeugung der Resonanzstrahlung notwendigen Quecksilberdampfdruck in der Resonanzlampe herstellen sollte. Der Rohrteil c (siehe Figur) diente zur Aufnahme des Quecksilbertropfens, der Rohrteil b zu dessen Einfüllung, bei der es sorgfältig zu vermeiden war, daß Quecksilber in den Rohrteil a spritzte, von wo aus es eine Dampfdruckregulierung durch Kühlen von c illusorisch gemacht hätte. Nach dem Einfüllen wurde die Resonanzlampe hoch evakuiert und bei d abgeschmolzen.

Aufbau der Optik. Die Bogenlampe, die Quarzlinsen L_1 und L_2 ($f = 20$ cm), ein Zeissschlitten, mit dessen Hilfe man die Absorptionszelle in den Strahlengang bringen oder daraus entfernen konnte, und die Photozelle waren auf zwei Zeissschienen montiert, die sich durch eine geeignete Schraubenvorrichtung nach dem Einjustieren fest miteinander verbinden

ließen. Eine von ihnen wurde an dem stabilen Wandbrett, das die ganze Apparatur trug, festgeschraubt, ebenso das Stativ, an dem die Resonanzlampe befestigt war, so daß das ganze optische System in sich starr verbunden war.

Die Absorptionszelle. Die Absorptionszelle bestand aus einem 8,5 mm breiten Glasring, der aus einem Glasrohr von 30 mm lichter Weite durch Absprengen hergestellt und an den beiden Rändern geschliffen war und einen Ansatz zu denselben Zwecken wie die Resonanzlampe besaß,

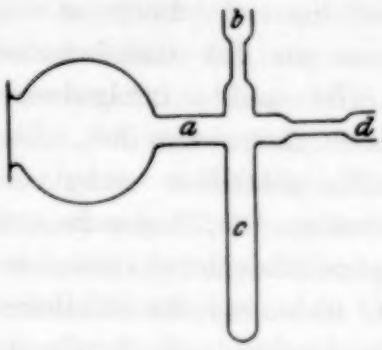


Fig. 2.

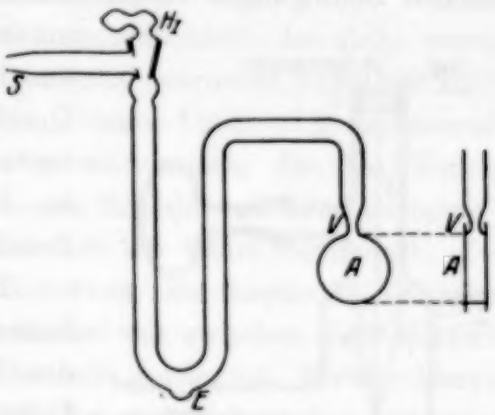


Fig. 3.

und aus zwei Quarzplatten, die auf die geschliffenen Ränder des Ringes aufgekittet waren (siehe Fig. 3). Die starke Verengung V des Ansatzes, da, wo er den Glasring trifft, wirkte recht störend, weil verzögernd, auf die Messung (siehe unten). Sie ließ sich aber aus technischen Gründen nicht vermeiden, da durch das Absprengen und Schleifen des Ringes die Ansatzstelle stark beansprucht wurde. Der in der Erweiterung E des U-Rohres (siehe Figur) befindliche Quecksilbertropfen mußte wegen dieser Verengung vor jeder Messung mehrere Stunden lang auf konstanter Temperatur gehalten werden, damit sich in der Absorptionszelle A der richtige Quecksilberdampfdruck einstellte. Infolgedessen mußte für die Messung jedesmal eine lange, ununterbrochene Zeit zur Verfügung stehen. Außerdem mußte auch während der Messung die Temperatur des Ansatzes zur Konstanthaltung des Dampfdruckes ständig reguliert werden.

Dagegen wurde Abhilfe versucht durch Anbringung eines zweiten Hahnes H_{II} auf dem Wege zwischen E und V. Sollte die Temperaturregulierung unterbrochen werden, oder war der Quecksilberdampfdruck in der Absorptionszelle konstant geworden (nach welcher Zeit man das erwarten konnte, war experimentell durch Absorptionsmessungen zu bestimmen), so wurde H_{II} geschlossen, so daß der Quecksilbertropfen keinen

Dampf in die Absorptionszelle abgeben konnte. Eine Kondensation des Quecksilberdampfes in der Absorptionszelle war dadurch verhindert, daß der erzeugte Quecksilberdampfdruck unter dem Sättigungsdruck bei der Temperatur des Zimmers lag — der Quecksilbertropfen wurde bei geöffnetem Hahn H_{II} auf 11° C gehalten.

Absorptionsmessungen zeigten aber, daß der einmal hergestellte Quecksilberdampfdruck in der Absorptionszelle trotzdem nicht erhalten blieb, sondern stark abnahm. Eine an drei aufeinanderfolgenden Tagen unter gleichen Bedingungen vorgenommene Messung ergab der Reihe nach die mittleren Absorptionswerte 35%, 24% und 14%. Es ist dies auf Adsorption von Quecksilberatomen an den Gefäßwänden zurückzuführen. Es mußte infolgedessen auf die geschilderte, langwierige Art, ohne Benutzung von H_{II}, gearbeitet werden.

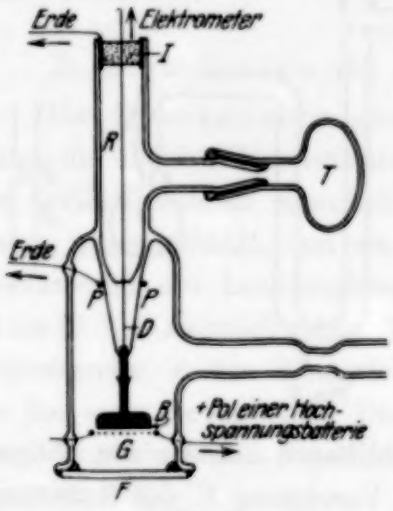


Fig. 4.

Die Photozelle. Die Photozelle enthielt als lichtempfindliches Metall Platin, das den Vorteil hat, nicht nur für sichtbares Licht vollständig, sondern auch für die im Quecksilberbogenspektrum sehr intensive ultraviolette Linie $\lambda = 313\ m\mu$ noch weitgehend unempfindlich zu sein. Dies machte außer dem Schutz der Apparatur gegen Tageslicht auch die Zwischenschaltung eines Monochromators zwischen Bogenlampe und Resonanzlampe, selbst bei Verwendung eines stark streuenden Fensters an der Resonanzlampe, überflüssig.

Die Photozelle ist auf Fig. 4 dargestellt. Sie bestand aus Glas und trug, auf den an ihrer Öffnung befindlichen Flansch aufgekittet, ein Quarzfenster F. Das sorgfältig polierte Platinblech B der Kathode war auf einen Messingklotz aufgelötet, der mittels einer Buchse auf dem mit der Platindrahtdurchführung D verbundenen Nickelstift befestigt war. Die weitere Durchführung der Leitung zum Elektrometer geschah wie bei den Siemensschen Verstärkerröhren mit hochisoliertem Gitter in der aus der Figur ersichtlichen Weise. J bedeutet eine Bernsteinisolation. In T befand sich Phosphorpentoxyd, das die Bildung leitender Feuchtigkeitsschichten an den inneren Wandungen des Rohres R verhütete. Im Innern der eigentlichen Photozelle war als Kriechschutz zwischen Anode und Kathode der Platinring P mit dem Glase verschmolzen, der durch die äußere Zellenwandung hindurch geerdet war.

In etwa 2 mm Abstand vor der Kathode befand sich ein Kupferdrahtgitter G als Anode.

Der Ansatz mit der Abschmelzstelle diente zum Anschluß an die Hochvakuumpumpe, an der die Zelle evakuiert und mit Hilfe eines Palladiumrohres mit Wasserstoff auf 8,5 mm Druck gefüllt wurde. Nach dem Abschmelzen wurde die Photozelle nach dem Vorgang Keusslers* „aktiviert", dadurch, daß die Entladung eines Funkeninduktors durch sie hindurchgeschickt wurde. Erst danach zeigte sie merkliche Lichtempfindlichkeit. Das Verfahren wurde von Zeit zu Zeit wiederholt.

Zur Erzielung der größtmöglichen Empfindlichkeit der Zelle wurde mit einer Hilfsspannung nahe am Funkenpotential gearbeitet (etwa 400 Volt). Sie wurde einer Batterie von sogenannten „Cremor-Anodenakkumulatoren" von der Firma Gorschalki & Co., Berlin, entnommen, die den Vorzug haben, daß eine auf der Säure schwimmende Schicht von „Cremormasse", einer gewissen Paraffinsubstanz, das Kriechen der Säure verhindert. Die Batterie zeigte durchaus befriedigende Konstanz. Zur bequemen Variation der Spannung innerhalb eines kleinen Bereiches war zwischen diese Batterie und die Photozelle eine 60 Volt-Trockenbatterie geschaltet. Vor der Photozelle lag ein Dralowidwiderstand von 10^7 Ohm zum Schutz der Apparatur vor Funkenentladungen bei Überschreitung der zulässigen Spannung.

Das Elektrometer. Das Quadrantenelektrometer arbeitete mit einem Nadelpotential von 100 Volt und besaß bei dem benutzten Skalenabstand eine Empfindlichkeit von 2000 mm/Volt. Es stand auf einer Juliusschen Aufhängung mit einer Öldämpfung nach Müller** und war, ebenso wie die Photozelle und alle Teile der Zuleitung zwischen beiden, in der gebräuchlichen Weise von geerdetem Metall umgeben.

Ausführung der Einzelablesungen. Die Leitung von der Photozelle zum Elektrometer war, solange nicht gemessen wurde, über einen Platinkontakt (K in Fig. 1) geerdet. Nach der Öffnung des Erdschlüssels mußte wegen seines unvermeidlichen Kontaktpotentials bis zur Belichtung der Photozelle kurze Zeit gewartet werden. Da ferner das Öffnen der Fallklappe an sich schon eine kleine, kurzdauernde Störung verursachte, war es nicht angängig, den Zeitpunkt t_1 (siehe S. 371/372) mit dem Beginn der Belichtung zusammenfallen zu lassen ($t_1 = 0$ zu wählen). Es wurde, wie schon oben angegeben, in der Regel $t_1 = 12$ sec gewählt.

Zeigte das Elektrometer bei unbelichteter Photozelle gleichmäßige kriechende Ausschläge, so wurde ihre Größe während des Zeitintervalls

* V. v. Keussler, Ann. d. Phys. **82**, 793, 1927.
** R. Müller, ebenda (5) **1**, 613, 1929.

$t_2 - t_1$ vor der Belichtung gesondert gemessen und von dem Photoausschlag abgezogen. Waren die Störungen unregelmäßig, so konnten sie auf diese Weise nicht eliminiert werden, in diesem Falle verursachten sie aber auch gerade wegen ihrer Unregelmäßigkeit keine systematischen Fehler und wurden durch Häufung der Ablesungen möglichst unschädlich gemacht.

Um ein möglichst konstantes Arbeiten der Apparatur während der Messung zu erzielen, wurde die Quecksilberbogenlampe schon eine Stunde vor der Messung gezündet und bis zum Beginn der Messung die Photozelle belichtet.

Auswertung der Einzelablesungen. Die Ausschläge innerhalb eines festen Zeitintervalls sind nach Orthmann* auch bei einem schlecht gedämpften und langsam schwingenden Elektrometer, wie das benutzte es war, streng proportional den Aufladeströmen am Quadranten, also den Photoströmen, die wiederum den die Photozelle treffenden Lichtintensitäten proportional sind.

Bezeichnet man mit a_0 den Elektrometerausschlag im fest gewählten Zeitintervall $t_2 - t_1$, wenn die Absorptionszelle sich nicht im Strahlengange befindet, mit a_1 den Ausschlag in demselben Zeitintervall, wenn sie sich mit der zu untersuchenden Füllung im Strahlengange befindet, ferner mit d das Verhältnis des vom Fenster der Resonanzlampe gestreuten Lichtes von für die Photozelle wirksamer Wellenlänge (siehe oben bei Besprechung der Photozelle) zum reinen Resonanzlicht, und mit r den Reflexionsverlust an den Fenstern der Absorptionszelle, so erhält man unter Vernachlässigung der geringen Absorbierbarkeit der Streustrahlung für die in Prozenten ausgedrückte Absorbierbarkeit der Resonanzstrahlung:

$$A = 100 \cdot (1 + d) \frac{(1 - r)\, a_0 - a_1}{(1 - r)\, a_0}.$$

Hier sind d und r Konstante, die vor der Absorptionsmessung für sich zu bestimmen waren. Die Absorptionsmessung selbst bestand in der Ablesung von a_0 und a_1.

Zur r-Bestimmung wurde das Quecksilber mittels flüssiger Luft aus der Absorptionszelle ausgefroren. War a_0 wieder der Elektrometerausschlag ohne Absorptionszelle im Strahlengang, a_r der mit Absorptionszelle im Strahlengang, so war r gegeben durch $\frac{a_0 - a_r}{a_0}$. (Bezüglich der Verluste an den Fenstern der Absorptionszelle verhalten sich Resonanzlicht und Streulicht gleich, daher tritt in r nicht wie in A ein Faktor mit d auf.)

* l. c.

Anfangs wurde versucht, zur Vereinfachung der Rechnung mit Hilfe einer Vergleichszelle zu arbeiten, die abwechselnd mit der Absorptionszelle in den Strahlengang gebracht wurde und kein Quecksilber im Ansatz enthielt. Bei den mir zur Verfügung stehenden Quarzplatten waren aber die Unterschiede in der Güte des Schliffes, die gerade für ultraviolette Strahlung die Durchlässigkeit stark beeinflußt, so groß, daß darauf verzichtet werden mußte.

Zur Bestimmung von d wurde der Ansatz der Resonanzlampe abwechselnd in ein Wasserbad von 11° C (der später bei den Absorptionsmessungen angewandten Temperatur) und in flüssige Luft gebracht. Seien die Elektrometerausschläge (ohne Zelle im Strahlengang) dabei a_0 und a_d, so ist d gegeben durch $\frac{a_d}{a_0 - a_d}$.

Bei allen Messungen, ob es sich nun um eine Bestimmung von d ($a_x = a_d$), r ($a_x = a_r$) oder A ($a_x = a_1$) handelte, mußte wegen in der Intensität der Primärstrahlung auftretender Gänge (Ursache siehe oben bei der Beschreibung der Quecksilberbogenlampe, S. 372) und wegen Empfindlichkeitsabnahme der Photozelle a_0 vor und nach a_x gemessen und von den beiden a_0-Werten das Mittel in die betreffende Formel eingesetzt werden. Die Bestimmung eines r- oder eines A-Wertes geschah so, daß immer eine a_0-Ablesung und eine a_x-Ablesung aufeinander folgten, auf diese Weise 10 bis 30 Einzelwerte von r bzw. A bestimmt wurden und aus diesen der Mittelwert gebildet wurde. Bei der d-Bestimmung konnte nicht so verfahren werden, weil jedesmal zwischen einer Ablesung von a_0 und einer von a_d der Quecksilberdampfdruck in der Resonanzlampe vollständig geändert werden mußte, was eine gewisse Zeit in Anspruch nahm. Hier wurde zunächst a_0, dann a_d, dann wieder a_0 als Mittelwert aus je sechs Ablesungen bestimmt und von den so gefundenen a_0-Werten wiederum das Mittel in die Formel eingesetzt. Natürlich erreichte die d-Bestimmung nicht die Genauigkeit der r- und A-Bestimmungen, denn eine Bestimmung von mehreren d-Werten zwecks nochmaliger Mittelwertsbildung wurde unter diesen Umständen so langwierig, daß wegen Ermüdung der Photozelle meist darauf verzichtet werden mußte. Da aber d in der Formel für A nur zusammen mit der 1 als Addenden auftritt, gegen die es sich als recht klein erwies, waren an die Genauigkeit der d-Bestimmung keine besonders großen Ansprüche zu stellen. In dem einen Falle, wo zwei d-Werte bestimmt wurden, war die Übereinstimmung durchaus befriedigend; die Werte wichen nur um $2^1/_2$% voneinander ab.

Die benutzten Werte der Konstanten der Apparatur waren:

$$d = 0{,}04,$$
$$r = 0{,}270,$$
$$[0{,}300 \text{ (siehe unten, S. 381)}].$$

Die Untersuchung des Einflusses verschiedener Gase auf die Absorption.

Hat man dem Quecksilberdampf bei 18° C ein Fremdgas vom Drucke p (in mm Hg gemessen) zugemischt, so berechnet sich die Anzahl der Zusammenstöße, die ein Quecksilberatom im Mittel bei 18° C in der Sekunde mit Fremdgasmolekülen erleidet, nach der kinetischen Gastheorie zu

$$z = 2{,}608 \cdot 10^{22} \left(\frac{\sigma + \sigma_1}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{m + m_1}{m m_1}} \cdot p,$$

wo σ und σ_1 die Moleküldurchmesser, m und m_1 die Molekulargewichte des Quecksilbers und des Fremdgases bedeuten*.

Für σ_1 wurde zunächst jeweils der gaskinetische Moleküldurchmesser des betreffenden Gases eingesetzt, für σ der Durchmesser des angeregten Quecksilberatoms, der nach Stuart** 3,4 mal dem gaskinetischen Durchmesser $3{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm des Quecksilberatoms ist.

Luft. Die Stoßzahl für Luft wurde gesetzt gleich der Summe der Stoßzahlen für ihren Sauerstoffanteil und für ihren Stickstoffanteil. Die Edelgase, die sie enthält, wurden vernachlässigt, auch das Argon, dessen Volumenanteil 1% ausmacht. Dies ist natürlich nur gerechtfertigt, wenn sich Luft und Argon bezüglich ihrer Wirkung auf die Absorption nicht zu verschieden verhalten. Die Messungen (siehe unten) haben gezeigt, daß das erfüllt ist. Da ferner die Molekulargewichte und Moleküldurchmesser von Argon und Stickstoff nicht extrem verschieden sind, so begeht man nur einen kleinen Fehler, wenn man den Argonanteil einfach zum Stickstoffanteil (als dem weitaus größten) hinzunimmt. Schreibe ich statt der oben erläuterten Symbole σ_1 und m_1: σ_{O_2} bzw. σ_{N_2} und m_{O_2} bzw. m_{N_2}, so ist die Stoßzahl für Luft gleich

$$2{,}608 \cdot 10^{22} \left[0{,}21 \left(\frac{\sigma + \sigma_{O_2}}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{m + m_{O_2}}{m m_{O_2}}} + 0{,}79 \left(\frac{\sigma + \sigma_{N_2}}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{m + m_{N_2}}{m m_{N_2}}}\right] \cdot p.$$

---

* Vgl. z. B. W. Orthmann, l. c.

** l. c. Siehe auch Kritik an der Stuartschen Arbeit von P. D. Foote, Phys. Rev. **30**, 288, 1927 und Bemerkung zu dieser Kritik von W. Orthmann und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **53**, 367, 1929.

Unter Benutzung der Werte $\sigma = 11{,}9 \cdot 10^{-8}$ cm (Durchmesser des angeregten Quecksilberatoms),

$$\sigma_{O_2} = 2{,}9 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}, \quad \sigma_{N_2} = 3{,}1 \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$
$$m = 200{,}6, \quad m_{O_2} = 32, \quad m_{N_2} = 28$$

erhält man als Stoßzahl für Luft

$$z = 29{,}09 \cdot 10^6 \cdot p.$$

Die Absorptionszelle wurde an der Hochvakuumpumpe auf die zu untersuchenden Luftdrucke gefüllt. Nachdem sie zunächst luftleer gemacht worden war, wurde durch eine lange, dünne Glaskapillare, die die Strömungsgeschwindigkeit stark herabsetzte, und durch ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr Zimmerluft in die Zelle eingelassen. Nach der für den Ausgleich des Quecksilberdampfdruckes nötigen Wartezeit (siehe oben, S. 373 f.) wurde die Messung vorgenommen. Tabelle 1 zeigt die zu

Tabelle 1. Luft.

(Die Pfeile geben die Richtung der Druckänderung bei der betreffenden Meßreihe an.)

p mm Hg	z	A 1. Meßreihe %	A 2. Meßreihe %	A Kontrollpunkte* %
0	0	↑ 52,7		—
21,5	$0{,}63 \cdot 10^9$	53,6	—	—
26,0	0,76	—	52,6	—
50,0	1,46	54,4	53,4	—
96,0	2,79	—	—	49,5
101,0	2,94	48,1	—	—
102,5	2,98	—	49,1	—
197,0	5,73	—	—	41,9
200,0	5,82	45,4	—	—
200,5	5,83	—	38,8	—
400,0	11,64	—	30,9	—
		—	27,4 ↓	—
423,0	12,31	—	—	32,8

den verschiedenen untersuchten Luftdrucken p gehörigen Stoßzahlen z und die dabei gemessenen Absorptionswerte A, die als Mittelwerte aus durchschnittlich je 15 Einzelbestimmungen gebildet sind.

Die Messungen ergaben, wenn man von den niedrigen Drucken absieht, die erwartete Abnahme der Gesamtabsorption mit wachsender Stoßzahl. Der Anstieg bei niedrigen Drucken brauchte nach den hier gemachten

* Siehe unten unter Helium.

Angaben noch nicht als erwiesen angesehen zu werden, insbesondere da der Absorptionswert bei $z = 0$ nur einmal für beide Meßreihen bestimmt wurde. Da der Anstieg sich aber auch bei drei anfangs aufgenommenen Orientierungsmeßreihen, deren sonstige Ergebnisse wegen der zu ihrer Zeit noch sehr unvollkommenen Meßmethode hier nicht gebracht werden, ohne Ausnahme findet, so wird man ihn wohl doch als reell ansehen müssen. (Die Verbesserungen der Meßmethode waren nicht derart, daß sie gerade auf diese Erscheinung Einfluß gehabt hätten.) Als Ursache kommt Selbstumkehr der Resonanzstrahlung in Betracht, durch die die Mitte der einfallenden Linie, die durch den ungestörten Quecksilberdampf allein absorbiert wird, eine kleinere Intensität hat als die benachbarten Wellenlängen. Kommt durch Fremdgaszusatz der Quecksilberdampf dazu, auch diese Wellenlängen zu absorbieren, so steigt die Gesamtabsorption zunächst, um erst bei weiterer Verbreiterung der Absorptionslinie wieder abzunehmen.

Es soll unten auf die hier beobachtete Erscheinung noch weiterhin eingegangen werden.

Argon. Beim Argon haben wir zu setzen:

$$\sigma_1 = 2{,}8 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}, \quad m_1 = 39{,}9$$

und erhalten daraus für die Stoßzahl:

$$z = 24{,}4_2 \cdot 10^6 \cdot p.$$

Das zur Messung benutzte Argon wurde einem Ballon von der Linde A.-G. entnommen. Vor dem Eintritt in die vorher hochevakuierte Absorptionszelle passierte es zur Reinigung ein mit Kohlensäureschnee und Toluol gekühltes U-Rohr. Da angenommen wurde, daß für die Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Absorption bei Luftzusatz keine Ungenauigkeiten beim Füllen verantwortlich wären (die in der Tat nicht so groß sein konnten, daß sie die Schwankungen in der Absorption erklärt hätten), so wurde für Argon sowie für die weiterhin untersuchten Gase nur je eine Meßreihe aufgenommen, bei jedem einzelnen Druck aber die Absorption an mehreren aufeinanderfolgenden Tagen gemessen. Wie erwartet, lagen die so gefundenen Mittelwerte mindestens so regelmäßig wie die, die man sich aus den Werten der zwei Luftmeßreihen bilden kann (vgl. Fig. 5).

Die untersuchten Drucke, dazugehörigen Stoßzahlen und jeweils gemessenen Absorptionswerte (als Mittelwerte aller an den verschiedenen Tagen gemessenen Einzelwerte) sind in Tabelle 2 zusammengestellt, Fig. 5 zeigt die Abhängigkeit der Absorption von der Stoßzahl für Argon und

für Luft. Man sieht, daß im wesentlichen Verlauf die Argonkurve mit der Luftkurve innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit zusammenfällt.

Tabelle 2. Argon.

p mm Hg	z	A %
353,0	$8{,}62 \cdot 10^9$	33,6
207,0	5,07	42,9
113,0	2,76	48,6
64,0	1,97	52,8
38,4	0,94	55,5
25,3	0,62	55,9
0	0	57,8

Auffallend ist jedoch, daß im Gebiet niedriger Drucke die Argonkurve nicht umbiegt.

Der Grund dafür, daß der Punkt mit der Abszisse 0 nicht, wie er sollte, bei beiden Kurven zusammenfällt, wurde nach Beendigung der

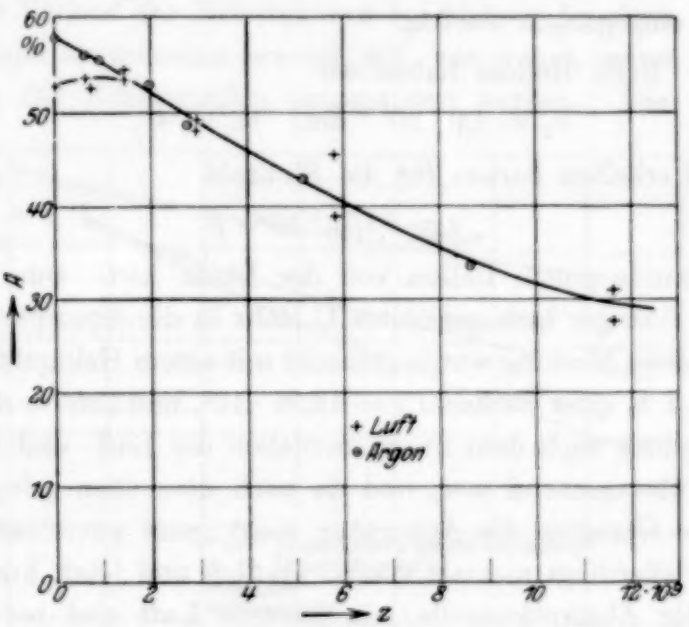


Fig. 5.

Argonmeßreihe besonders untersucht. Zunächst wurde er darin vermutet, daß r, der Lichtverlust an den Fenstern der Absorptionszelle, im Laufe der Zeit gewachsen sein konnte. In der Tat ergab eine Neubestimmung von r den gegen den früheren (0,270) vergrößerten Wert 0,300. Die Einsetzung dieses Wertes in den Ausdruck für A lieferte als Ergebnis der letzten Messungen beim Fremdgasdruck 0: $A = 55{,}7\%$ statt $A = 57{,}8\%$. Nach der r-Bestimmung, zwecks deren der Ansatz der Absorptionszelle

stundenlang mit flüssiger Luft gekühlt worden war, wurde eine neue Absorptionsmessung ohne Gaszusatz vorgenommen. Sie lieferte mit $r = 0{,}270$ den Absorptionswert $A = 55{,}6\%$, mit $r = 0{,}300$ den Absorptionswert $A = 53{,}6\%$, der dem zur Zeit der Luftmeßreihe sehr nahe kommt. Es wurde geschlossen, daß der zu große Ausfall des nach der Argonmeßreihe zuerst ermittelten Absorptionswertes ohne Fremdgaszusatz zwei Ursachen hatte, nämlich erstens die, daß r sich im Laufe der Zeit vergrößert hatte, zweitens die, daß sich im Laufe der Zeit Quecksilber an den Wänden der Absorptionszelle gesammelt hatte, das den Quecksilberdampfdruck während der Messungen dauernd zu hoch hielt und erst durch das energische Ausfrieren wieder weitgehend entfernt wurde. Man hat hieraus zu schließen, daß die Argonkurve in Wirklichkeit, besonders (wegen der zeitlichen Folge der Messungen) beim Fortschreiten von höheren zu niedrigeren Drucken, etwas tiefer verläuft als aus den Messungen hervorgeht. Nicht erklärt ist bis jetzt, wieso die Argonkurve nicht wie die Luftkurve einen Umkehrpunkt hat. Hierauf soll bei der Besprechung der Fehlerquellen eingegangen werden.

Helium. Beim Helium haben wir

$$\sigma_1 = 1{,}9 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}; \quad m_1 = 4$$

zu setzen und erhalten daraus für die Stoßzahl

$$z = 62{,}7_0 \cdot 10^6 \cdot p.$$

Das Helium wurde einem Ballon von der Linde A.-G. entnommen und durch ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr in die Absorptionszelle eingelassen. Die erste Messung wurde gemacht mit einem Heliumfülldruck von 192,5 mm Hg, d. h. einer Stoßzahl $z = 12{,}07 \cdot 10^9$, und lieferte $A = 46{,}3\%$. Da dieses Ergebnis nach dem Zusammenfallen der Luft- und Argonkurve einigermaßen überraschend war, und da nach dem oben gelegentlich der Argonmeßreihe Gesagten die Apparatur nicht ganz zuverlässig konstant arbeitete (was allerdings niemals von so großem und jetzt, kurz nach der Behandlung der Absorptionszelle mit flüssiger Luft und bei Benutzung des neuen r-Wertes, von besonders geringem Einfluß hätte sein sollen), so wurde zur Kontrolle eine Messung mit einer Luftfüllung vom Druck 423 mm Hg, d. h. mit der Stoßzahl $12{,}31 \cdot 10^9$, ausgeführt, deren Ergebnis schon in Tabelle 1 vorweggenommen wurde (siehe dort). Der neue Luftpunkt lag etwas höher als die bisher gemessenen, aber wesentlich tiefer als der Heliumpunkt. Darauf wurde die Heliumkurve, begonnen noch einmal beim Druck 195,5 mm Hg, aufgenommen, und nach Beendigung dieser Meßreihe wurden noch zwei Kontrollpunkte mit Luft gemessen

(siehe Tabelle 1). Die Meßresultate durften danach als genügend gesichert angesehen werden. Die Drucke, Stoßzahlen und Absorptionswerte der Heliummeßreihe sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Fig. 6 zeigt den Verlauf der Heliumkurve und zum Vergleich den der Luftkurve mit den neu gemessenen Kontrollpunkten. (Über die außerdem dort eingezeichnete Wasserstoffkurve siehe unten.)

Tabelle 3. Helium.

p mm Hg	z	A %
192,5	$12{,}07 \cdot 10^9$	46,3
195,5	12,26	47,4
100,5	6,30	53,5
52,0	3,26	54,4
25,5	1,60	56,0
10,5	0,66	57,2
0	0	58,4

Auf den Verlauf der Heliumkurve bei kleinen Drucken, der sich wie der beim Argon als monoton erweist, soll, wie gesagt, weiter unten bei der Besprechung der Fehlerquellen eingegangen werden. Der Hauptverlauf

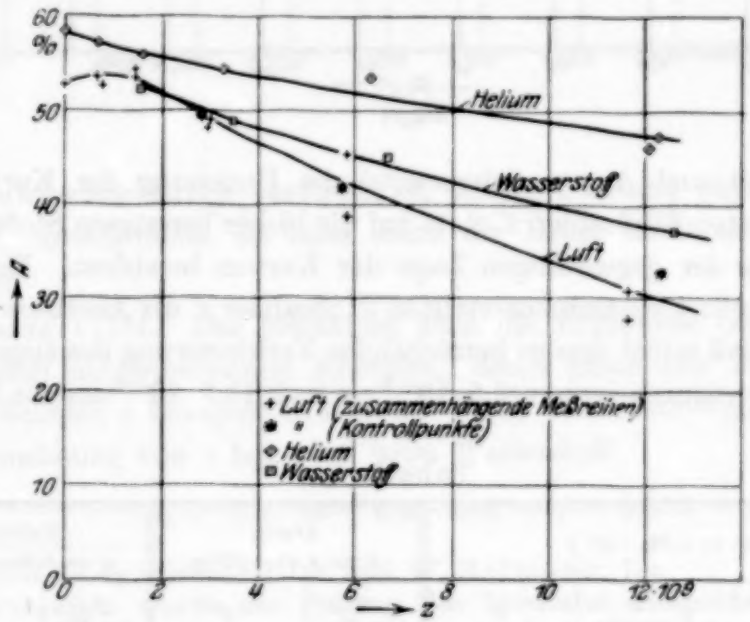


Fig. 6.

der Kurve zeigt, im Gegensatz zu dem, was die Lorentzsche Stoßdämpfungstheorie uns erwarten ließ, daß Helium die Absorption in weit geringerem Maße beeinflußt als Luft und Argon, wenn man sich auf gleiche Stoßzahlen bezieht.

Es wurde allerdings versucht, die Meßresultate der Forderung einer lediglich von der Stoßzahl abhängigen Linienverbreiterung durch eine geeignete Annahme über die Stoßzahl anzupassen. Setzte man statt des Durchmessers des angeregten Quecksilberatoms den gaskinetischen Atomdurchmesser ein, so mußte wegen der Verschiedenheit der Molekülduchmesser der untersuchten Zusatzgase (und zwar hauptsächlich Helium

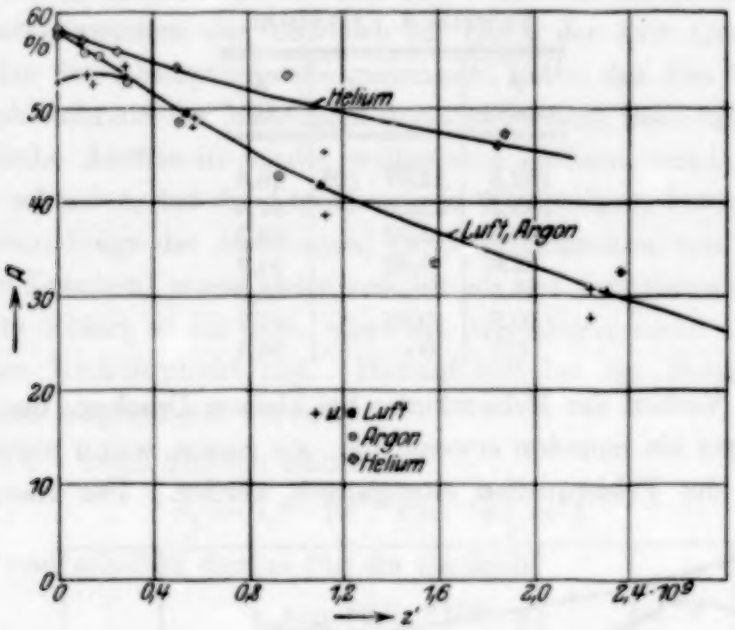


Fig. 7.

einerseits, Luft und Argon andererseits) die Beziehung der Kurven auf die so errechneten Stoßzahlen z' statt auf die bisher benutzten Stoßzahlen z eine Änderung der gegenseitigen Lage der Kurven bewirken. Fig. 7, bei der die in Tabelle 4 zusammengestellten Stoßzahlen z' als Abszissen dienen, zeigt jedoch, daß selbst eine so beträchtliche Verkleinerung des eingesetzten Quecksilberatomdurchmessers ($3{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm statt $11{,}9 \cdot 10^{-8}$ cm) die Helium-

Tabelle 4.

Luft $z' = 5{,}59_4 \cdot 10^6\, p$				Argon $z' = 4{,}48_5 \cdot 10^6\, p$		Helium $z' = 9{,}60_9 \cdot 10^6\, p$	
p mm Hg	z'	p mm Hg	z'	p mm Hg	z'	p mm Hg	z'
21,5	$0{,}120 \cdot 10^9$	197,0	$1{,}102 \cdot 10^9$	25,3	$0{,}113 \cdot 10^9$	10,5	$0{,}101 \cdot 10^9$
26,0	0,145	200,0	1,119	38,4	0,172	25,5	0,245
50,0	0,280	200,5	1,122	64,0	0,287	52,0	0,499
96,0	0,538	400,0	2,238	113,0	0,507	100,5	0,965
101,0	0,565	423,0	2,366	207,0	0,929	192,5	1,848
102,5	0,573	—	—	353,0	1,584	195,5	1,877

kurve den anderen nur unwesentlich näherrücken läßt. Eine Vergrößerung des Durchmessers, wie ihn die Ergebnisse älterer Arbeiten* nahelegen würden, bewirkt offenbar ein Auseinanderrücken der Kurven.

Bezieht man sich auf gleiche Fremdgasdrucke, so sind (siehe Fig. 8) die Unterschiede der Kurven so gering, daß man sie auf die Versuchsfehler zurückführen könnte**, aber die Resultate der mehrfach angeführten

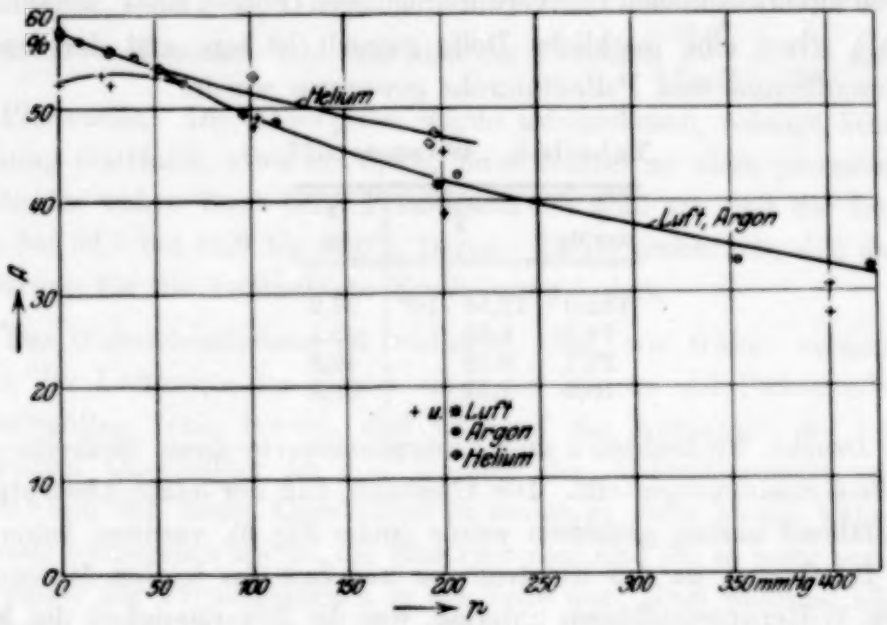


Fig. 8.

Orthmannschen Arbeit verbieten es, diesem Umstand physikalische Bedeutung zuzuschreiben, da nach ihnen der Druck nicht die maßgebende Größe ist.

Wasserstoff. Das bestätigen auch die Ergebnisse der letzten, mit Wasserstoff aufgenommenen Meßreihe, deren graphische Darstellung als auf Stoßzahlen z bezogene Kurve auf Fig. 6 schon vorweggenommen ist. Zur Berechnung von z hat man beim Wasserstoff

$$\sigma_1 = 2{,}3 \cdot 10^{-8}\,\text{cm} \quad \text{und} \quad m_1 = 2{,}016$$

* Z. B.: Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, l. c.

** Daraufhin wurde die Füllung des benutzten Heliumballons spektroskopisch geprüft, weil der genannte Umstand den Argwohn nahelegte, der Ballon könnte infolge eines unglücklichen Zufalls Luft statt Helium enthalten, so daß der überraschende Verlauf der Kurve auf einen falschen Maßstab in der Abszissenrichtung (Heliumstoßzahlen statt Luftstoßzahlen) zurückzuführen gewesen wäre. Das im Ballon enthaltene Gas zeigte aber bei der für unsere Zwecke ausreichenden Prüfung mit einem Taschenspektroskop das reine Heliumspektrum.

zu setzen und erhält

$$z = 93{,}0_6 \cdot 10^6\, p.$$

Der Wasserstoff wurde durch elektrolytische Zersetzung von Wasser im Hoffmannschen Zersetzungsapparat gewonnen und in einer mit flüssiger Luft gekühlten Ausfriertasche getrocknet. Eine Ausnahme machte der letzte Wasserstoffdruck von 16,5 mm Hg, bei dem die beim elektrolytischen Verfahren unvermeidlichen Luftverunreinigungen (Folgen eines „schädlichen Raumes") schon eine merkliche Rolle gespielt hätten, und der deshalb mit Bunsenflamme und Palladiumrohr gewonnen wurde.

Tabelle 5. Wasserstoff.

p mm Hg	z	A %
135,0	$12{,}56 \cdot 10^9$	37,2
71,5	6,65	45,1
37,2	3,46	48,8
16,5	1,54	52,3

Die Drucke, Stoßzahlen z und Absorptionswerte dieser Meßreihe sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Der Umstand, daß der letzte Absorptionswert auffallend niedrig gemessen wurde (siehe Fig. 6), verdient keine besondere Beachtung, da das Elektrometer zur Zeit der letzten Messungen störenden Witterungseinflüssen unterlag, was die Zuverlässigkeit der Meßergebnisse beeinträchtigte.

Besprechung der Fehlerquellen.

Wie wir sahen, hat die Luftkurve bei Steigerung des Druckes zunächst einen Anstieg, den wir auf Selbstumkehr der eingestrahlten Linie zurückführten. Danach erscheint es aber unverständlich, daß weder die Argon- noch die Heliumkurve einen solchen Anstieg zeigt. Man kann sich fragen, ob die Eigenschaft dieser beiden Gase als Edelgase etwas mit dieser Erscheinung zu tun haben könnte. Es ist aus vielen früheren Arbeiten bekannt, daß die Edelgase fast gar keine auslöschende Wirkung auf die Quecksilberresonanzstrahlung ausüben, während Luft das schon bei geringen Drucken in stärkstem Maße tut. Angenommen, infolge ungünstiger Anordnung der Apparatur wären die beim Fremdgasdruck Null gefundenen Absorptionswerte durch sekundäre Resonanz in der Absorptionszelle merklich verfälscht, so würde schon eine Luftzumischung, zu gering, um durch Verbreiterung die Gesamtabsorption wesentlich herabzusetzen, diese Erscheinung durch Auslöschung zum Verschwinden bringen, und wir würden

dann auch bei nicht selbstumgekehrter Einstrahlung ein scheinbares Anwachsen der Absorption feststellen, während ein entsprechender Edelgaszusatz die sekundäre Resonanz fast ungestört lassen, also keinen solchen scheinbaren Anstieg bewirken würde. Der Abstand l zwischen der Absorptionszelle und der lichtempfindlichen Platte der Photozelle betrug nun etwa 7 cm, der Durchmesser 2ϱ der lichtempfindlichen Platte etwa 2 cm. Von dem in der Absorptionszelle absorbierten und nach allen Seiten reemittierten Resonanzlicht traf also der Bruchteil $\frac{\pi\varrho^2}{4\pi l^2} \sim \frac{1}{200}$ die Platte der Photozelle. Die Absorption wurde infolgedessen, solange keine Auslöschung stattfand, etwa um 0,5 % ihres Wertes zu klein gemessen, z. B. müßte der wahre Wert beim Fremdgasdruck Null zur Zeit der Luftkurve statt bei 52,7 bei 52,9 bis 53,0% liegen. Es ist ersichtlich, daß das keine Erklärung für die beobachtete Erscheinung liefert.

Das Wahrscheinlichste ist vielleicht, daß, wie früher vermutet, die Form der Luftkurve im Gebiet niedriger Drucke auf Selbstumkehr der eingestrahlten Linie beruht, daß während der Aufnahme der folgenden Meßreihen Quecksilber an den Wänden der Absorptionszelle adsorbiert wurde, und daß dieses Quecksilber in um so größerer Menge während der Messung freigegeben wurde, die Meßergebnisse also um so mehr verfälschte, je geringer der Fremdgasdruck in der Zelle war. Daß während aller oben (S. 380) erwähnten Orientierungsmessungen die Anomalie der Kurvenform nicht auch allmählich verschwand, kann daran gelegen haben, daß die zur Zeit dieser Messungen benutzten Quarzfenster weniger Rauhigkeiten aufwiesen als die später benutzten.

Dieser Betrachtung, wie übrigens auch schon der bei Besprechung der Argonmeßreihe (S. 382) angestellten, ist zu entnehmen, daß eine Hauptfehlerquelle das an den Wänden der Absorptionszelle adsorbierte Quecksilber bildete, die sekundäre Resonanz dagegen nicht so viel ausmachte, als daß sie als Fehlerquelle berücksichtigt zu werden brauchte.

Die Absorptionswerte zeigten eine Abhängigkeit von der Temperatur des Arbeitsraumes insofern, als die an verschiedenen Tagen gefundenen, zum gleichen Druck des gleichen Fremdgases gehörigen Werte in der Regel im selben Sinne voneinander abwichen wie die durchschnittlichen Zimmertemperaturen an den betreffenden Meßtagen. Da sich die so verursachten Schwankungen in unkontrollierbarer Weise mit anderweitig (vielleicht durch unvollkommene Reproduzierbarkeit der Stellung der Absorptionszelle und ungleichmäßige Durchlässigkeit ihrer Fenster) bedingten überlagerten, so

war die Erscheinung nicht regelmäßig genug, um quantitativ verfolgt und zu einer Korrektur benutzt zu werden. Ihr Grund ist offenbar darin zu sehen, daß bei höherer Temperatur mehr von dem an den Wänden adsorbierten Quecksilber frei wurde. Die Temperaturschwankungen des Zimmers wurden durch passende Heizung möglichst klein gehalten. Da das Zimmer im Keller lag, hatte man das sogar im Sommer fast immer in der Hand. Der Gang in der Außentemperatur mit fortschreitender Jahreszeit machte sich dadurch für die Messungen so gut wie gar nicht bemerkbar, so daß jedenfalls kein systematischer Fehler auf Grund der ungleichmäßigen Temperatur zu befürchten war.

Die unvermeidliche Verschlechterung der wassergekühlten Quecksilberbogenlampe mit der Zeit bewirkte, daß die Photozelle in den letzten Wochen täglich, statt, wie bis dahin, etwa einmal wöchentlich, aktiviert werden mußte. Die Möglichkeit bestand, daß auch die Intensitätsverteilung des Bogenlichtes sich dabei stark änderte, und da die Anordnung der Resonanzlampe nicht so getroffen war, daß die Intensitätsverteilung des Resonanzlichtes davon unabhängig war, so hätte das die Meßresultate verfälschen können. Diese Fehlerquelle war schwer zu kontrollieren und war neben der Adsorption des Quecksilbers in der Absorptionszelle die einzige, die einen wirklich störenden Einfluß auf die Meßergebnisse hätte haben können. Dadurch jedoch, daß während und nach der Heliummeßreihe Kontrollmessungen mit Luft ausgeführt wurden, deren Ergebnisse mit den früher gefundenen in gutem Einklang waren, sind die Resultate der Untersuchung in hinreichendem Maße sichergestellt.

Diskussion des Resultats.

Durch die Messungen ist gezeigt, daß die verschiedenen Zusatzgase die Absorptionslinie 2536,7 Å mit Wirkungsquerschnitten bzw. Nutzeffekten verbreitern, die außer von den gaskinetischen Moleküldimensionen von weiteren Eigenschaften der Gase abhängen. Es bleibt dabei die Möglichkeit, für ein einzelnes Gas den Lorentzschen Ansatz beizubehalten, nachdem man den für die Moleküle dieses Gases einzusetzenden Wirkungsradius und den Nutzeffekt bei der Verbreiterung durch Messungen festgelegt hat. Nach neueren Arbeiten von Oldenberg* und Minkowski** ist eine Überführung eines positiven oder negativen Energiebetrages von Anregungsenergie in kinetische Energie der kollidierenden Systeme neben der Lorentzschen Stoßdämpfung als weitere Ursache zu berücksichtigen.

* O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **47**, 184, 1928 und **51**, 605, 1928.
** R. Minkowski, l. c.

Es wird dabei allerdings nicht recht klar, wodurch sich die beiden Elementareffekte in ihrem Mechanismus unterscheiden, denn nach der Quantentheorie muß jede Änderung der Emissions- bzw. Absorptionsfrequenz (also auch die Lorentzsche Stoßdämpfung) durch eine Übertragung von kinetischer in Strahlungs- bzw. Anregungsenergie erklärt werden.

Unter den von Füchtbauer, Joos und Dinkelacker* auf ihre verbreiternde Wirkung bei hohen Drucken untersuchten Gasen befinden

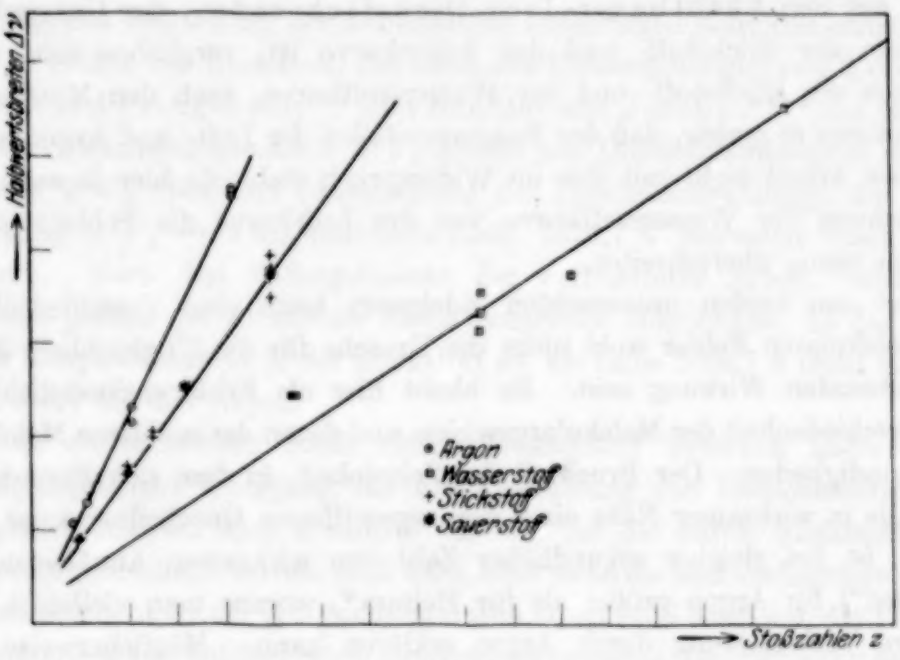


Fig. 9.

sich auch einige von den in der vorliegenden Arbeit untersuchten, nämlich Argon, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Um die Meßresultate der vorliegenden Arbeit mit denen der genannten Autoren zu vergleichen, muß man die von ihnen benutzten Drucke auf Stoßzahlen umrechnen. Dies führt** zu den Kurven der Fig. 9, die zeigen, daß nach den Füchtbauer-

* l. c.

** Wenn man die von B. Trumpy (ZS. f. Phys. **40**, 594, 1927) geforderte Korrektion wegen des Kopplungseffektes vernachlässigt. [Nach Ansicht Trumpys handelt es sich dabei allerdings um mehr als eine bloße Korrektion, vielmehr soll sich bei Berücksichtigung des Kopplungseffektes die Verschiedenheit der verbreiternden Wirkung verschiedener Zusatzgase größenordnungsmäßig kleiner ergeben als nach Füchtbauer, Joos und Dinkelacker. Dem steht jedoch entgegen, daß nach Messungen von W. Orthmann und P. Pringsheim (ZS. f. Phys. **46**, 160, 1927) die Linie 2536,7 Å bei einem Quecksilberdampfdruck von 7,3 mm, der weit über den von Füchtbauer, Joos und Dinkelacker benutzten (bis $6{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm, Sättigungsdruck bei 40° C) liegt, erst

Joos-Dinkelackerschen Messungen Stickstoff und Argon die Linie 2536,7 Å stärker verbreitern als Wasserstoff, und von ihnen Argon wieder etwas stärker als Stickstoff. Der eine Punkt, den die Autoren mit Sauerstoff bestimmten, fällt zufällig genau auf die Stickstoffkurve, was dazu berechtigt, ihre Stickstoffkurve unmittelbar mit der Luftkurve in der vorliegenden Arbeit zu vergleichen.

Die in dieser Arbeit mitgeteilten Meßergebnisse stehen in gutem Einklang mit den Füchtbauer-Joos-Dinkelackerschen; der Unterschied zwischen der Stickstoff- und der Argonkurve ist, verglichen mit dem zwischen der Stickstoff- und der Wasserstoffkurve, nach den Messungen der Autoren so gering, daß das Zusammenfallen der Luft- und Argonkurve in dieser Arbeit nicht mit ihm im Widerspruch steht, da hier ja auch die Abweichung der Wasserstoffkurve von der Luftkurve die Fehlergrenzen nur um wenig überschreitet.

Bei den beiden untersuchten Edelgasen kann eine Verschiedenheit der molekularen Felder wohl nicht die Ursache für die Ungleichheit ihrer verbreiternden Wirkung sein. Es bleibt hier als Erklärungsmöglichkeit die Verschiedenheit der Molekulargewichte und damit der mittleren Molekülgeschwindigkeiten: Der Bruchteil der Zeiteinheit, in dem sich Fremdgasmoleküle in wirksamer Nähe eines herausgegriffenen Quecksilberatoms befinden, ist bei gleicher sekundlicher Zahl von wirksamen Annäherungen („Stößen") für Argon größer als für Helium*, woraus man vielleicht die stärkere Verbreiterung durch Argon erklären kann. Möglicherweise ist auch das Molekulargewicht direkt von Einfluß, etwa so, daß von ihm die Wahrscheinlichkeit einer Energieübertragung abhängt. Die reine (Lorentzsche) Stoßdämpfung und das verbreiternde Zusammenwirken von Strahlung und Stößen nach Oldenberg und Minkowski hängen vermutlich in gleichem Sinne vom Molekulargewicht ab.

Da jedoch die Wirkung des Wasserstoffes ihrer Stärke nach zwischen der des Argons und des Heliums und nicht jenseits der des Heliums liegt, können im allgemeinen auch die Verschiedenheiten des Molekulargewichts neben denen der molekularen Dimensionen nicht zur Erklärung der Verschiedenheit in der verbreiternden Wirkung der Gase ausreichen, vielmehr müssen offenbar hier wie bei der Auslöschung der Fluoreszenz die elektrischen bzw. chemischen Eigenschaften der störenden Moleküle noch

---

eine Verbreiterung zeigt, wie ein Heliumzusatz von 250 mm sie erzeugt, während Füchtbauer, Joos und Dinkelacker mit Fremdgasdrucken von vielen Atmosphären arbeiteten.]

* Bezüglich dieser Überlegungsweise vgl. R. Minkowski, l. c.

hinzugezogen werden. Die Tatsache, daß der Wasserstoff trotz des niedrigeren Molekulargewichts auf die Absorption stärker wirkt als das Helium, steht also vermutlich mit seiner extrem starken auslöschenden Wirkung auf die Resonanzemission in Beziehung*.

Für die durch eine beliebige erzwungene Verkürzung der Verweilzeit eines Atoms in einem Zustande bewirkte Linienverbreiterung sind zwei Möglichkeiten denkbar: Entweder wird jede von diesem Zustand ausgehende Linie verbreitert oder nur diejenige, die dem Übergang bei der erzwungenen Verkürzung der Lebensdauer entspricht. Wäre das erstere der Fall, so müßte der Stickstoff, der nach den Untersuchungen von Wood**, Klumb und Pringsheim*** und Beutler und Josephi**** mit extrem großem Wirkungsquerschnitt $2\,^3P_1$-Atome des Quecksilberdampfes in den Zustand $2\,^3P_0$ überführt (Auslöschung der Resonanzstrahlung), die beim Übergang $2\,^3P_1 \longrightarrow 1\,^1S_0$ emittierte Linie 2536,7 Å besonders stark verbreitern. Nach den Meßergebnissen der vorliegenden Arbeit verhält es sich also gemäß der an zweiter Stelle genannten Möglichkeit, da die Luft, deren Hauptbestandteil ja der Stickstoff ist, die Linie 2536,7 Å nicht stärker verbreitert als das Argon.

Die auslöschenden Stöße durch Wasserstoff bewirken andererseits gerade denjenigen Übergang, der der Aussendung von Resonanzstrahlung entspricht, müßten also, wenn für sie wie für die durch Stickstoff der Wirkungsquerschnitt extrem groß wäre, oder wenn die hier vorliegende große Wahrscheinlichkeit der Auslöschung durch einen Stoß auch auf die Linienverbreiterung von Einfluß wäre, eine besonders starke Verbreiterung hervorrufen. Da das anscheinend nicht geschieht, das Argon, das praktisch gar

* Nimmt man für die einfallende Linie einen stark asymmetrischen Intensitätsverlauf an, so kommt man auch für Zusatzgase, die sich in ihrer dämpfenden Wirkung auf die Absorptionslinie quantitativ nicht wesentlich unterscheiden, zu einer verschieden starken Herabsetzung der Gesamtabsorption, je nachdem, in welchem Sinne sie die Absorptionslinie asymmetrisch verbreitern. Nach Minkowski (l. c.) verzerren H_2 und He die D-Linien des Natriums in entgegengesetztem Sinne wie die übrigen von ihm untersuchten Gase, worunter auch Ar und N_2. Füchtbauer, Joos und Dinkelacker (l. c.) stellten dasselbe bei der Quecksilberresonanzlinie für den Wasserstoff fest. Helium wurde nicht von ihnen untersucht, doch ist es wohl wahrscheinlich, daß für dieses auch bei der Quecksilberresonanzlinie die Verzerrung nach derselben Seite geht wie für den Wasserstoff. Möglicherweise vermindern H_2 und He die Gesamtabsorption der Resonanzlinie aus diesem Grunde weniger stark als Ar und N_2 (Luft). Eine Entscheidung hierüber ist auf Grund der Messungen in der vorliegenden Arbeit nicht möglich.

** R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **50**, 774, 1925.

*** H. Klumb und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **52**, 610, 1929.

**** H. Beutler und B. Josephi, ebenda **53**, 747, 1929.

nicht auslöscht, und der Wasserstoff, bei dem die Ausbeute an auslöschenden Stößen zu 100% angenommen wird, vielmehr eine Verbreiterung von gleicher Größenordnung bewirken*, so muß der Wirkungsquerschnitt beim Wasserstoff von der Größenordnung des gaskinetischen Querschnitts sein, und die Verbreiterung wird in keinem hohen Maße durch die große Auslöschungswahrscheinlichkeit beeinflußt. Zum Teil wird der geringe Einfluß des Wasserstoffs auf die Absorption wohl auch durch die oben angestellte Zeitüberlegung erklärt.

Es ist auch möglich, daß für die Verbreiterung der Quecksilberresonanzlinie die Überführungswahrscheinlichkeit zwischen den fünf Feinstrukturniveaus des Zustandes $2\,^3P_1$ maßgebend ist, die auf der einen Seite wegen der sehr kleinen Energiedifferenzen sehr groß sein müßte, wenn dem nicht auf der anderen Seite entgegenwirkte, daß die fraglichen Übergänge „verboten" sind, so daß Quantitatives sich darüber bis jetzt nicht aussagen läßt. Jedenfalls ist es nicht ausgeschlossen, daß die verschiedene Wirkungsweise der Zusatzgase von diesem Punkt aus erklärt werden kann.

Zusammenfassung.

1. Es wird der Einfluß verschiedener Zusatzgase (Luft, Argon, Helium, Wasserstoff) auf die Gesamtabsorption der Quecksilberresonanzlinie in einer Quecksilberdampfschicht gemessen und auf Stoßzahlen bezogen, die nach der kinetischen Gastheorie unter Benutzung der gaskinetischen Moleküldurchmesser der Zusatzgase und des von Stuart angegebenen Durchmessers des angeregten Quecksilberatoms aus den Drucken berechnet sind. Die Abnahme der Gesamtabsorption wird als ein Maß für die Verbreiterung der Absorptionslinie betrachtet.

2. Die durch Änderung der Fremdgasdrucke erhaltenen Stoßzahl-Absorptions-Kurven werden für Luft und Argon innerhalb der Meßfehler aufeinanderfallend gefunden, dagegen für Helium und Wasserstoff abweichend.

3. Es wird versucht, sämtliche Kurven zur Deckung zu bringen durch eine physikalisch sinnvolle Beziehung auf eine andere Größe als die oben definierte Stoßzahl. Es zeigt sich, daß das nicht möglich ist.

4. Das ungleiche Verhalten der verschiedenen Gase scheint zum Teil in der Verschiedenheit der Molekulargewichte, direkt oder durch die daraus resultierende Verschiedenheit der mittleren Molekulargeschwindigkeiten,

* Vgl. allerdings Fußnote * S. 391.

zum Teil in der Verschiedenheit der Feldeigenschaften der störenden Moleküle begründet zu sein*.

5. Aus der Gleichheit des Verhaltens von Luft und Argon wird geschlossen, daß bei erzwungenen Quantenübergängen nur die diesen Übergängen entsprechenden und nicht alle von dem Anfangszustand ausgehenden Linien verbreitert werden; aus der größenordnungsmäßigen Gleichheit im Verhalten von Argon und Wasserstoff, daß der Wirkungsquerschnitt des Wasserstoffs bei Verbreiterung von der Größenordnung des gaskinetischen Querschnitts ist und die große Auslöschungswahrscheinlichkeit des Wasserstoffs für die Quecksilberresonanzlinie keinen erheblichen Einfluß auf seine verbreiternde Wirkung auf diese Linie hat.

6. Möglicherweise ist auch die Überführungswahrscheinlichkeit zwischen den Hyperfeinstrukturniveaus des Zustandes $2\,^3P_1$ bestimmend für die Verbreiterung der Quecksilberresonanzlinie.

Die vorliegende Arbeit wurde am Physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Herrn Prof. P. Pringsheim möchte ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und das stete fördernde Interesse, das er an ihrem Fortgang nahm, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Ein Teil der benutzten Apparate ist aus Mitteln angeschafft worden, die Herrn Prof. P. Pringsheim vom Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft zur Verfügung gestellt worden waren.

Der Linde A.-G. bin ich für die kostenlose Überlassung der benutzten Edelgase zu Dank verpflichtet.

* Nach neueren Arbeiten hat man auch die Verschiedenheit in der asymmetrischen Verzerrung der Absorptionslinie als Ursache des ungleichen Einflusses der Zusatzgase auf die Gesamtabsorption heranzuziehen.

Das elektromagnetische Feld von Lichtquanten.

Von **Felix Joachim v. Wiśniewski** in Łazin (Polen).

(Eingegangen am 28. März 1930.)

In diesem Artikel werden die früheren Untersuchungen des Verfassers fortgeführt und wird gezeigt, daß die Terme $\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}$ in den Gleichungen von Maxwell als Folge gegenseitiger Wirkungen von Lichtquanten angesehen sein können.

A. In einer in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit* wurde gezeigt, daß das Verhalten einer monochromatischen Lichtwelle in materiellen Medien sich durch die untenstehenden Differentialgleichungen vollständig beschreiben läßt, wenn man nur jedes Lichtquant als einen elektrischen Dipol betrachtet.

Die erwähnten Gleichungen lauten:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - \frac{2\pi i \varphi}{hc}\vec{E} &= \operatorname{rot}\vec{H}, \\ \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} &= -\operatorname{rot}\vec{E} - \frac{2\pi i}{hc}[\vec{a}\,\vec{E}], \end{aligned}\right\} \tag{a}$$

wo φ die potentielle Energie eines Lichtquantes in bezug auf das in der Umgebung sich befindende Medium ist.

$\vec{a}$ berechnet sich aus dem Vektorpotential des Mediums in ähnlicher Weise wie φ aus dem elektrischen Potential desselben Mediums.

Wenn das elektrische Moment des Lichtquants mit $\vec{m}$ bezeichnet wird und mit E_0 die Intensität des elektrischen Feldes des Mediums an der Stelle, wo sich ein Lichtquant befindet, so haben wir für φ den Ausdruck

$$\varphi = -(\vec{m}\,\vec{E}_0). \tag{b}$$

Für $\vec{a}$ können wir nach der erwähnten Arbeit**

$$\vec{a} = [\vec{m}\,\vec{H}_0] \tag{c}$$

setzen.

---

* ZS. f. Phys. **55**, 221, 1929.

** In der erwähnten Arbeit war für $\vec{a}$ der Ausdruck

$$\vec{a} = 4\pi N_0 [\vec{m}\,\vec{\mu}]$$

gegeben, wo $\vec{\mu}$ das magnetische Moment eines Moleküls, N_0 die Dichte der Moleküle und $\vec{m}$ das elektrische Moment eines Lichtquants bezeichneten. Da im Innern eines Magnets die Intensität $\vec{H}$ der magnetischen Feldstärke gleich

$$\vec{H} = 4\pi N_0 \vec{\mu}$$

ist, so folgt:

$$\vec{a} = [\vec{m}\,\vec{H}].$$

Mit $\vec{H}_0$ wird die magnetische Kraft des Mediums bezeichnet.

Hier wird gezeigt, daß, wenn man als das umgebende Medium eines Lichtquants nicht nur das materielle Medium, sondern auch die übrigen Lichtquanten desselben Strahles versteht, sich die Feldgleichungen einer monochromatischen Lichtwelle auf folgende beiden Gleichungen reduzieren:

$$\frac{2\pi i \varphi}{hc} \vec{E} + \operatorname{rot} \vec{H} = 0, \tag{d_1}$$

$$\frac{2\pi i}{hc} [\vec{a}\vec{E}] + \operatorname{rot} \vec{E} = 0, \tag{d_2}$$

wo φ und $\vec{a}$ sich aus (b) und (c) berechnen, wenn man unter $\overrightarrow{E_0}$ und $\overrightarrow{H_0}$ auch die elektrische und magnetische Feldstärke der in der Umgebung sich befindenden Lichtquanten mitrechnet.

Um diese Behauptung zu beweisen, werden wir erstens aus den Gleichungen (d_1) und (d_2) die Maxwellschen Feldgleichungen einer monochromatischen Lichtwelle im Vakuum ableiten.

Da im Vakuum in der Umgebung eines Lichtquants sich nur andere Lichtquanten befinden, so sind in (b) und (c) nur die Feldstärken zu beachten, welche von den Lichtquanten hervorgerufen sind.

Bezeichnen wir mit $\vec{E}$ und $\vec{H}$ die elektrische und die magnetische Feldstärke des Lichtfeldes, so ist in (b) und (c)

$$\vec{E}_0 = \vec{E}, \quad \vec{H}_0 = \vec{H}$$

zu setzen.

Es folgt dann

$$\varphi = -(\vec{m}\vec{E}), \quad \vec{a} = [\vec{m}\vec{H}].$$

Gemäß der früheren Ergebnisse ist

$$\vec{m} = \frac{h\nu}{E^2} \vec{E}$$

zu setzen.

Für φ und $\vec{a}$ folgt dann

$$\varphi = -h\nu, \quad \vec{a} = h\nu \cdot \frac{[\vec{E}\vec{H}]}{E^2}.$$

Durch Einsetzen dieser Ausdrücke von φ und $\vec{a}$ in (d_1) und (d_2) erhalten wir wegen der Identität

$$[\vec{a}\vec{E}] = \frac{h\nu}{E^2} \cdot \{\vec{H} \cdot E^2 - \vec{E}(\vec{E}\vec{H})\}$$

die folgenden Gleichungen:

$$\frac{2\pi i \nu}{c} \vec{E} = \text{rot}\, \vec{H}, \tag{e_1}$$

$$\frac{2\pi i \nu}{c} \cdot \frac{\vec{H} . E^2 - \vec{E} . (\vec{E}\vec{H})}{E^2} = - \text{rot}\, \vec{E}. \tag{e_2}$$

Im Lichtfelde ist

$$2\pi i \nu \vec{E} = \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad 2\pi i \nu \vec{H} = \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$$

weil

$$E = E_0 e^{2\pi i \nu t}, \quad H = H_0 e^{2\pi i \nu t}$$

zu setzen ist.

Unter Berücksichtigung dieser Relationen schreiben sich die Gleichungen (e_1) und (e_2) wie folgt

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \text{rot}\, \vec{H}, \tag{f_1}$$

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} - \frac{(\vec{E}, \vec{H})}{E . H} \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = - \text{rot}\, \vec{E}. \tag{f_2}$$

Die Gleichung (f_1) ist die von Maxwell postulierte erste Hauptgleichung.

Die Gleichung (f_2) stimmt mit der zweiten Hauptgleichung von Maxwell, wenn

$$\vec{E} \perp \vec{H};$$

denn dann ist

$$(\vec{E}, \vec{H}) = 0.$$

Diese Eigenschaft von $\vec{E}$ und $\vec{H}$ ist selbst eine Folge der Maxwellschen Gleichungen.

Die Gleichung (f_2) ist also mit der zweiten Hauptgleichung von Maxwell identisch.

Es folgt also, daß im Vakuum die Gleichungen (d_1) und (d_2) mit den Hauptgleichungen von Maxwell für einen monochromatischen Lichtstrahl übereinstimmen.

Aus diesen Resultaten folgt, daß man die Maxwellschen Hauptgleichungen im Vakuum nur zur Beschreibung des Verhaltens einer sehr großen Anzahl von Lichtquanten benutzen darf, und daß sie im Falle eines einzigen Lichtquants nicht gültig sind.

Diese Ergebnisse erlauben eine Interpretation des Verschiebungsstromes.

Wenn man die Gleichung (d_1) mit der Gleichung

$$4\pi\frac{\vec{S}}{c} = \text{rot}\,\vec{H}$$

vergleicht, so folgt für die Intensität S des Verschiebungsstromes der Ausdruck

$$\vec{S} = -\frac{1}{2}\frac{i\varphi}{h}\cdot\vec{E} = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}. \tag{g}$$

Da aber im Lichtfelde

$$\vec{E} = 4\pi N_0\vec{m}$$

ist, so erhalten wir durch Einsetzen dieses Wertes von E in den Ausdruck des Verschiebungsstromes

$$\vec{S} = \frac{\partial(N_0\vec{m})}{\partial t}. \tag{g_1}$$

Der Verschiebungsstrom $\vec{S}$ an einem Orte des Lichtfeldes ist verursacht durch zeitliche Veränderlichkeit der Lichtquantendichte N_0 und der elektrischen Momente $\vec{m}$ jedes Lichtquants.

In einem von Lichtquanten freien Felde gibt es keinen Verschiebungsstrom.

Wenn sich der Lichtstrahl durch ein materielles Medium fortpflanzt, so haben wir, wenn dies Medium nur durch das Lichtfeld induzierte elektrische Dipole enthält, für φ folgenden Ausdruck:

$$\varphi = -h\nu\{1 + 4\pi\mathfrak{N}\,.\,\gamma\},$$

weil die gesamte elektrische Feldstärke gleich

$$\vec{E} + 4\pi\mathfrak{N}\vec{\mu}$$

ist. $\mathfrak{N}$ bezeichnet hier die Dichte der Dipole und $\vec{\mu} = \gamma\vec{E}$ das induzierte elektrische Moment.

Durch Einsetzen von φ in (g) finden wir folgenden Ausdruck für den Verschiebungsstrom $\vec{S}$ in einem materiellen Medium:

$$\vec{S} = \{1 + 4\pi\mathfrak{N}\gamma\}\frac{\partial(N_0\vec{m})}{\partial t}.$$

Wir können diesen Ausdruck auch erhalten, wenn wir außer dem Verschiebungsstrom von Lichtquanten noch einen Verschiebungsstrom der Materie annehmen.

Wenn wir für diesen auch den Ausdruck (g_1) annehmen, wo die Dichte N_0 der Quanten durch die Dichte $\mathfrak{N}$ der Dipole und das elektrische Moment $\vec{m}$ eines Lichtquants durch das elektrische Moment $\vec{\mu}$ eines

Materieteilchens ersetzt wird, so folgt, daß der gesamte Verschiebungsstrom $\vec{S}$ in einem materiellen Medium lauten muß:

$$\vec{S} = \frac{\partial \{N_0 \vec{m}\}}{\partial t} + \frac{\partial \{\Re \vec{\mu}\}}{\partial t}.$$

Da aber

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{E} \quad \text{und} \quad \vec{E} = 4\pi N_0 \vec{m},$$

so folgt, daß

$$\vec{S} = \frac{\partial}{\partial t} \{(1 + 4\pi N \gamma) N_0 \vec{m}\},$$

und wenn $(1 + 4\pi \Re \gamma)$ von t unabhängig ist:

$$\vec{S} = (1 + 4\pi \Re \gamma) \frac{\partial \{N_0 \vec{m}\}}{\partial t}.$$

B. Jetzt gehen wir zur Betrachtung eines Lichtstrahles über, welcher eine Superposition von mehreren Wellen verschiedener Frequenzen ist.

Alle Größen, welche zu der k-Welle gehören, werden mit dem Index (k) versehen. Die Einheitsvektoren von $\vec{E}_j$ und $\vec{H}_j$ werden entsprechend durch $\vec{e}_j$ und $\vec{h}_j$ bezeichnet.

Die Gleichungen (d_1) und (d_2) werden für gemischtes Licht wie folgt verallgemeinert:

$$\frac{2\pi i \varphi_k}{h c \nu_k} \vec{E}_k + \sum_j \vec{e}_k \cdot (\vec{e}_k \vec{e}_j) \cdot \left| \operatorname{rot} \frac{\vec{H}_j}{\nu_j} \right| = 0, \qquad (k_1)$$

$$\frac{2\pi i}{h c \nu_k} [\vec{a}_k \vec{E}_k] + \sum_j \{\vec{h}_j - \vec{e}_k \cdot (\vec{e}_k \vec{h}_j)\} \left| \operatorname{rot} \frac{\vec{E}_j}{\nu_j} \right| = 0. \qquad (k_2)$$

Diese Gleichungen reduzieren sich im Falle einer monochromatischen Welle auf (d_1) und (d_2).

Im Vakuum haben wir für φ_k

$$\varphi_k = -(\vec{m}_k \vec{E}_k) - \sum_j{}' (\vec{m}_k \vec{E}_j),$$

das Summenzeichen $\sum'$ enthält das Produkt $(\vec{m}_k \vec{E}_k)$ nicht.

Da

$$\vec{m}_k = \frac{h \nu}{E_k^2} \vec{E}_k,$$

so folgt, daß

$$\varphi_k = -h \nu_k - h \nu_k \sum{}' \frac{(\vec{e}_k \vec{e}_j) \vec{E}_j}{E_k}.$$

Dann ergibt sich durch Einsetzen in (k_1) die Relation

$$\frac{1}{\nu_k} \frac{\partial \vec{E}_k}{c \partial t} + \sum{}' \frac{1}{\nu_j} (\vec{e}_k \vec{e}_j) \vec{e}_k \frac{1}{c} \frac{\partial E_j}{\partial t} = \sum \vec{e}_k (\vec{e}_k \vec{e}_j) \left| \operatorname{rot} \frac{\vec{H}_j}{\nu_j} \right|,$$

welche durch das folgende System von Maxwellschen Gleichungen befriedigt wird:

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{E}_j}{\partial t} = \operatorname{rot} \vec{H}_j.$$

Für $\vec{a}_k$ haben wir

$$\vec{a}_k = [\vec{m}_k \sum \vec{H}_j]$$

und für $[\vec{a}_k \vec{E}_k]$:

$$[\vec{a}_k \vec{E}_k] = \sum \big[[\vec{m}_k \vec{H}_j] \vec{E}_k \big] = \sum \vec{H}_j \cdot (\vec{m}_k \vec{E}_k) - \sum \vec{m}_k \cdot (\vec{E}_k \vec{H}_j).$$

Da

$$\vec{m}_k = \frac{h \nu_k \vec{E}_k}{E_k^2}$$

und

$$2\pi i \vec{H}_j = \frac{\partial \vec{H}_j}{\partial t},$$

so folgt, daß

$$\frac{2\pi i}{h c \nu_k} [\vec{a}_k \vec{E}_k] = \sum \frac{1}{\nu_j} \{\vec{h}_j - (\vec{e}_k \vec{h}_j) \vec{e}_k\} \frac{\partial H_j}{c \partial t}.$$

Durch Einsetzen in (k_2) erhalten wir die Beziehung

$$\sum_j \frac{1}{\nu_j} \{\vec{h}_j - (\vec{e}_k \vec{h}_j) \vec{e}_k\} \frac{\partial H_j}{c \partial t} + \sum_j \{\vec{h}_j - (\vec{e}_k \vec{h}_j) \vec{e}_k\} \left| \operatorname{rot} \frac{\vec{H}_j}{\nu_j} \right| = 0,$$

welche durch das System von Gleichungen

$$\frac{1}{c}\frac{\partial H_j}{\partial t} = -\operatorname{rot} E_j$$

identisch befriedigt wird.

Es folgt also, daß die Gleichungen (k_1) und (k_2) mit den Maxwellschen Gleichungen für eine gemischte Lichtwelle im Einklang stehen.

Weiter gehen wir zur Berechnung der Energiedichte u einer gemischten Lichtwelle über.

Die gesamte elektrische Feldstärke $\vec{E} = \sum \vec{E}_j$ im Innern einer Gesamtheit von Lichtquanten verschiedener Frequenzen ν_j, die als Dipole betrachtet werden sollen, wird nach Analogie mit dem Ausdruck für die magnetische Kraft im Innern des Magnets durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\vec{E} = \sum_j \cdot \vec{E}_j = 4\pi \sum N_{0j} \vec{m}_j,$$

wo N_{0j} die Dichte der Lichtquanten von der Frequenz ν_j und $\vec{m}_j$ das elektrische Moment eines Lichtquants von der Frequenz ν_j bezeichnet.

Aus diesem Ausdruck folgt

$$\vec{E}_j = 4\pi N_{0j} \vec{m}_j,$$

woraus sich, da

$$\vec{m}_j = \frac{h\nu_j}{E_j^2} \vec{E}_j$$

ist,

$$E_j^2 = 4\pi N_{0j} h\nu_j$$

ergibt. Für den Mittelwert $\overline{E^2}$ erhalten wir

$$\overline{E_j^2} = 4\pi \overline{N_{0j}} \cdot h\nu_j.$$

Für den Mittelwert $\bar{u}$ der Energiedichte u des gemischten Lichtes wird

$$\bar{u} = \frac{\overline{E^2}}{4\pi} = \frac{\overline{(\Sigma E_j)^2}}{4\pi} = \sum \frac{\overline{E_j^2}}{4\pi},$$

woraus durch Einsetzen des Ausdruckes von $\overline{E_j^2}$

$$\bar{u} = \sum_j \overline{N}_{0j} \cdot h\nu_j$$

folgt.

Zur Theorie des Supraleitvermögens der Elemente.

I. Über eine thermo-elastische Charakteristik der Supraleiter.

Von Z. A. Epstein in Moskau.

(Eingegangen am 31. März 1930.)

Es wird gezeigt, daß sämtliche darauf untersuchten Supraleiter sich durch ganz bestimmte Größen ihrer Spannungskoeffizienten auszeichnen, die bei Nichtsupraleitern nicht vorzufinden sind. Dabei wird der Begriff des zwischenatomaren Kompressibilitätskoeffizienten (β) eingeführt und die angenäherte Konstanz der zwischenatomaren Spannungskoeffizienten der Supraleiter festgestellt. Bei den kürzlich entdeckten Supraleitern wird die gleiche Gesetzmäßigkeit nachgewiesen, soweit die nötigen Konstanten bekannt sind. Es wird die theoretische Bedeutung des Supraleitvermögens des Eutektikums Au—Bi hervorgehoben und auf eine Analogie im Verhalten zwischen einer Gruppe von Supraleitern und den ferromagnetischen Elementen hingewiesen.

Anläßlich einer Untersuchung über die Änderung des elektrischen Leitvermögens der Elemente beim Schmelzen wurde festgestellt, daß sämtliche Supraleiter, deren thermo-elastische Konstanten bekannt sind, sowohl die fünf aus dem Leidenschen Laboratorium hervorgegangenen, sowie gleichfalls der von W. Meissner* entdeckte sechste Supraleiter, Tantal, sich durch die Größe einer thermo-elastischen individuellen Konstanten, die weiter unten als zwischenatomarer Spannungskoeffizient definiert wird, von den den übrigen Elementen des periodischen Systems zukommenden gleichen Konstanten so deutlich abheben, daß dadurch für alle Supraleiter eine eindeutige Charakteristik gewonnen wird, die zugleich auch zur Deutung der Erscheinung der Supraleitung beizutragen geeignet zu sein scheint.

Es ist bekanntlich mehrfach hervorgehoben, daß die Supraleiter relativ große thermische Ausdehnungskoeffizienten (α) haben. Dies galt allenfalls nur für die Gruppe der fünf Onnesschen Elemente und gilt nicht für das sechste Element, das Tantal. Wir präzisieren jene Behauptung, indem wir feststellen, daß die Ausdehnungskoeffizienten α der Gruppe der fünf Onnesschen Supraleiter sich nicht gar zu viel voneinander unterscheiden und sämtlich in der Nähe der Mittelwerte aller bekannten α der Elemente des periodischen Systems liegen, worauf noch weiter unten ausführlicher zurückgegangen wird. Jedoch ist diese Eigenschaft keinesfalls als genügende Charakteristik, auch nicht der Gruppe der Onnesschen Supraleiter, zu

* Phys. ZS. **29**, 897, 1928.

betrachten, während Tantal nicht nur diese Eigenschaft mit den übrigen nicht teilt, sondern im Gegenteil einen kleinsten α-Wert aufweist.

Wir wollen aber auch noch die Kompressibilitätskoeffizienten ($\varkappa$) mit in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen. Es zeigt sich (vgl. Tabelle 1 und 1a), daß nicht nur die α, sondern auch die $\varkappa$ der fünf Onnesschen Supraleiter sämtlich relativ große Werte haben, daß sich dagegen das $\varkappa$ des Tantals, ähnlich seinem α, von den $\varkappa$ der übrigen Supraleiter durch seinen äußerst geringen Wert sehr stark unterscheidet. Jedoch läßt sich irgendwelche Gesetzmäßigkeit in den Werten der α sowie der $\varkappa$ noch nicht feststellen, solange man die α sowie die $\varkappa$ je untereinander vergleicht; dagegen kommt eine Gesetzmäßigkeit sofort zum Vorschein, wenn man die Verhältnisse der α zu den $\varkappa$, die Spannungskoeffizienten, miteinander vergleicht, wie aus den Tabellen 1 und 1a zu ersehen ist. In denselben sind für sämtliche bis jetzt bekannten Supraleiter* sowie für die an dieselben im periodischen System angrenzenden oder ihnen irgendwie analogen Elemente die α-, $\varkappa$- sowie auch die $\alpha/\varkappa$-Werte bei Zimmertemperatur — die $\varkappa$ vorerst in üblicher Weise, cm^2/dyn — eingetragen. Es zeigt sich nun, daß während sich die α- sowie die $\varkappa$-Werte der Gruppe der fünf Supraleiter untereinander fast um das $1^1/_2$fache — vom Tantal noch viel mehr — unterscheiden, die Verhältnisse $\alpha/\varkappa$ sämtlicher sechs Supraleiter nur um höchstens 10% von einem Mittelwerte (37,2) abweichen.

Das ist um so merkwürdiger, als diese Gesetzmäßigkeit nicht nur der Gruppe der in mancher Beziehung ähnlichen fünf Onnesschen Elemente gilt, sondern auch für das — was nämlich seine α- und $\varkappa$-Werte sowie auch seine Schmelztemperatur T_1 betrifft — von ihnen grundverschiedene Tantal bestehen bleibt. Versucht man aber in gleicher Weise diese Verhältnisse für die übrigen Elemente zu bilden, so erhält man Werte, die entweder größer oder kleiner ausfallen. So gibt es Elemente, wie Al, Ca, deren α-Werte, andere wieder, wie Sb, Ga, deren $\varkappa$-Werte sich nur ganz unbedeutend von den α bzw. $\varkappa$ der Supraleiter unterscheiden, jedoch unter allen auf ihre α und $\varkappa$ untersuchten Elementen des periodischen Systems — von einem vorläufig fraglichen Falle abgesehen — kein Element, dessen α und $\varkappa$ zugleich so bemessen wären, daß sein Spannungskoeffizient $\alpha/\varkappa$ dem Zahlenwert nach denjenigen der Supraleiter gleichkäme. Diesen fraglichen Fall bildet nämlich Cr, dessen $\alpha/\varkappa$-Wert in das Gebiet der Werte der Supraleiter hineinfällt, das aber auf sein Supraleitvermögen bis jetzt nicht untersucht ist.

---

* Soweit experimentelle Daten vorhanden.

Tabelle 1.

	$\alpha \cdot 10^6 \frac{1}{v_0}\frac{dv}{dt}$	$\varkappa \cdot 10^{12} \frac{1}{v}\frac{dv}{dp}$ dyn^{-1} cm^2	$\frac{\alpha}{\varkappa} \cdot 10^{-6}$ dyn cm^{-2}
Pb . . .	84	2,4	35
Hg (flüss.)	180	3,8	(47)
Hg (fest).	87	2,1	41
Sn . . .	72	1,9	38
In . . .	102	2,7	38
Tl . . .	90	2,7	33
Cd . . .	87	2,0	43
Ta . . .	19	0,5	38
Cr . . .	25	0,8	31

Tabelle 1a.

	$\alpha \cdot 10^6 \frac{1}{v_0}\frac{dv}{dt}$	$\varkappa \cdot 10^{12} \frac{1}{v}\frac{dv}{dp}$ dyn^{-1} cm^2	$\frac{\alpha}{\varkappa} \cdot 10^{-6}$ dyn cm^{-2}
Ag . . .	57	1,0	57
Sb . . .	33	2,2	15
Au . . .	42	0,6	70
Bi . . .	39	3,0	13
Mo . . .	15,6	0,35	45
W . . .	14	0,3	46
Al . . .	69	1,4	51
Mg . . .	78	3,0	26
Zn . . .	87	1,5	58

Jedenfalls sind Anhaltspunkte für die Vermutung vorhanden, daß, falls sich dies Element auch als Supraleiter herausstellt, es zusammen mit Tantal eine zweite, von der Gruppe der fünf Kamerlingh-Onnesschen Elemente in mancher Hinsicht verschiedene Supraleitergruppe bildet, worauf noch weiter unten ausführlicher zurückgegangen wird. Eine Untersuchung des Chroms auf sein Supraleitvermögen wäre somit vom obigen Standpunkt aus von Interesse, obwohl Cr wegen seines relativ geringen Atomgewichts weniger Aussicht hat, Supraleiter zu werden, wie im II. Teil auseinandergesetzt werden wird.

Eine besondere Stellung nimmt in dieser Beziehung Cadmium ein, denn sein $\alpha/\varkappa$-Wert kommt ja denjenigen der Supraleiter vollständig gleich; aber Cd steht auch im Verdacht, ein Supraleiter zu sein, wenigstens konnten bekanntlich W. Tuyn und Kamerlingh Onnes* an einer Cd-Probe Supraleitung finden. Wenn an anderen Cd-Proben weder von ihnen* noch von W. Meissner** Supraleitung nachgewiesen werden konnte, so ist es ja bis jetzt noch nicht entschieden, ob das in einer Verunreinigung der Supra-Cd-Probe durch Blei, oder vielleicht in einer elastischen Modifikation, etwa einer Dehnung des Materials bei der Herstellung der Probe, seinen Grund hatte. Daß Dehnung des Materials die Sprungpunkttemperatur erhöht, ist bekanntlich von P. Sizoo und Kamerlingh Onnes*** an Sn-Proben gezeigt worden. Außerdem scheinen gegen die Vermutung der Verunreinigung durch Blei noch zwei Umstände zu sprechen: erstens, daß die gefundene Sprungpunkttemperatur der Supra-Cd-Probe weit von der-

* Comm. Leiden Nr. 181, § 11 und 12.
** ZS. f. Phys. **38**, 647, 1928.
*** Comm. Leiden Nr. 180b, § 2 und 3.

jenigen des Bleies entfernt ist, und zweitens, daß der Restwiderstand des Cd bei ungefähr 4,2° K bedeutend geringer ist als die Restwiderstände bei ungefähr der gleichen Temperatur anderer von W. Meissner sowie auch im Leidener Laboratorium untersuchten nicht supraleitenden Elemente, obwohl der Reinheitsgrad von Cd von ungefähr der gleichen Größenordnung war wie bei den übrigen Elementen, so daß man vielleicht wohl mit Kamerlingh Onnes sagen könnte, Cd liege an der Grenze der Supraleitfähigkeit.

Was nun die Grenzen betrifft, zwischen welchen sich die $\alpha/\varkappa$-Werte der einzelnen Supraleiter bewegen, so rücken sie noch näher aneinander, wenn man die Kompressibilitäten nicht in üblicher Weise als Größen definiert, die sich für alle Stoffe, ungeachtet der mehr oder weniger dichten Atombesetzung, doch auf eine und dieselbe Fläche, etwa 1 cm² beziehen, sondern eine Definition einführt, welche die verschieden dichte Atombesetzung gleich großer Flächen bei verschiedenen Elementen zu berücksichtigen und somit eine Größe zu liefern imstande wäre, die als atomare Eigenschaft des Stoffes betrachtet werden könnte.

Das soll auch sogleich geschehen, nur wollen wir zuerst ein wichtiges Ergebnis der Tabelle 1 besprechen, welches sich auf das Verhalten des $\alpha/\varkappa$-Wertes des Quecksilbers bezieht. Werden nämlich die α- und $\varkappa$-Werte auch für das Hg bei Zimmertemperatur in Rechnung gebracht, so fällt wohl, wie die Tabelle 1 zeigt, der $\alpha/\varkappa$-Wert ganz deutlich außerhalb des Bereiches der Werte der übrigen Supraleiter. Berücksichtigt man aber, daß das Hg dabei im flüssigen, alle übrigen Supraleiter dagegen im festen Zustande eingesetzt waren, und nimmt nun, damit sämtliche Elemente unter einigermaßen analogen Aggregatbedingungen auf ihre α- und $\varkappa$-Werte geprüft werden, auch das Hg im festen Zustande an — was wohl auch allein richtig sein kann —, so erhält man auch für das Hg α- und $\varkappa$-Werte, die sich von denjenigen der übrigen Supraleiter gar wenig unterscheiden.

Dabei wurden die Werte für α und $\varkappa$ für das Hg im festen Zustande in folgender Weise ermittelt. α wurde aus Dewars* Messungen des spezifischen Gewichts von Hg bei $-38{,}9°$ C und $-188°$ C für eine mittlere Temperatur von etwa $-115°$ C zu $0{,}0_487$ berechnet, während über $\varkappa$, da keine direkten Messungen bekannt sind, auf Grund analoger Fälle sowie Betrachtungen allgemeiner Natur wie folgt geurteilt wurde. Es ist bekannt, daß die Höhe des Schmelzpunktes, sowie die Größe des Ausdehnungskoeffizienten einen ausgesprochenen Einfluß auf den Temperaturkoeffizienten

* J. Dewar, Chem. News 85, 277, 1902.

der Kompressibilität ausüben*. Je tiefer der Schmelzpunkt, je größer der Ausdehnungskoeffizient, um so größer ist die Änderung der Kompressibilität. Außer diesen allgemeinen Anhaltspunkten haben wir auch konkrete Angaben in einem ziemlich analogen Falle, welcher die obigen Betrachtungen noch einmal bestätigt, nämlich die Messungen von Th. W. Richards und S. Boyer** am Gallium, welches sich bezüglich seines Schmelzpunktes weniger als alle übrigen Elemente vom Hg unterscheidet und daher wohl zum Vergleich mit dem Verhalten des letzteren am ehesten herangezogen werden darf. Die von Richards und Boyer gefundenen Kompressibilitätskoeffizienten für Ga betragen für den flüssigen Zustand (30° C) $3{,}97 \cdot 10^{-6}$ und für den festen etwa 2,0 bis $2{,}1 \cdot 10^{-6}$ (cm^2/kg). Wir werden wohl nicht weit von der richtigen Zahl entfernt sein, wenn wir, nachdem die Werte für den flüssigen Zustand für beide Elemente übereinstimmen, auch für das Hg im festen Zustande den Wert $2{,}1 \cdot 10^{-6}$ annehmen. Tun wir das aber, so erhalten wir auch für das $\alpha/\varkappa$-Verhältnis des Quecksilbers einen von den übrigen ganz wenig verschiedenen Wert.

Dies Ergebnis ist wohl geeignet, uns zu belehren, daß es unbegründet war, die Werte für α und $\varkappa$ der übrigen Elemente, die sich ja gleichfalls in ihren thermo-elastischen Eigenschaften voneinander unterscheiden — wenn auch weniger als im Vergleich zu Hg —, bei ein und derselben Temperatur in Rechnung zu ziehen, wenn wir das Bestehen einer Beziehung zwischen diesen Größen einerseits und dem Supraleitvermögen andererseits voraussetzen und dem nachzuforschen suchen. Es müßte vielmehr durch irgendwelche Überlegung ein Kriterium für die Wahl einer Vergleichstemperatur gewonnen werden. Und das könnte vielleicht auf folgende Weise geschehen.

Nachdem wir gesehen haben, wie groß die Abhängigkeit der Zahlenwerte der fraglichen Verhältnisse vom Aggregatzustande im Falle des Hg ist, wäre es vielleicht angebracht, als Vergleichstemperatur für sämtliche Leiter eine für alle relativ-gleiche reduzierte Temperatur anzunehmen, die möglichst nur von den Aggregatsbedingungen abhängig wäre, etwa diejenige Temperatur τ, für welche der zweite Differenzialquotient nach der Temperatur der Funktion $v_t = v_0 f(t)$ praktisch konstant zu werden beginnt, mit anderen Worten: denjenigen Punkt der α—t-Kurve, von dem an die

* Vgl. z. B. E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **33**, 1265ff., 1910, wo auch einige Literatur angegeben ist.

** Th. W. Richards und S. Boyer, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 133, 1919; **43**, 274, 1921.

Kurve praktisch geradlinig zu verlaufen beginnt; dieser Punkt kann etwa als derjenige betrachtet werden, von welchem an die durch das Wachsen der thermischen Agitation entstehenden molekularen Gleichgewichtsumlagerungen einen für alle Elemente annähernd stationären Verlauf annehmen. Wir haben jedoch nur für wenige Elemente genügend Beobachtungsdaten, um diesen Punkt zu bestimmen. Wir können aber in solchen Fällen auch noch in anderer Weise der Forderung der Ähnlichkeit der Aggregatsbedingungen, in die wir die Elemente bringen möchten, in einem gewissen Maße entsprechen, indem wir für die Vergleichstemperatur (τ) Temperaturen wählen, die für alle Elemente relativ gleich weit von ihren Schmelzpunkten T_1 entfernt liegen und τ = etwa $\frac{1}{2}\, T_1$ setzen. Der Unterschied in den α- sowie den $\varkappa$-Werten — ob wir das erste oder das zweite Verfahren benutzen — ist bei vielen uns am meisten interessierenden Elementen gering, da die fraglichen Punkte in beiden Fällen unweit voneinander zu liegen kommen, wie man es z. B. bei Pb, In, Cd klar sehen kann, und außerdem ist die Zunahme der Ordinaten der α—t-Kurven an diesen Stellen bei allen für uns in Betracht kommenden Elementen verhältnismäßig klein, so daß hier ein geringes Verschieben der Ordinate keinen großen Unterschied ergeben kann; es ist jedoch jedenfalls richtiger, wenigstens annähernd der Forderung der Ähnlichkeit der Aggregatbedingungen zu entsprechen, als deren Verschiedenheit unbeachtet zu lassen und durchweg gleiche Temperaturen in Rechnung zu bringen, wie wir es oben im Falle des Hg sehen konnten. Im folgenden wird stets bei Angabe der α und $\varkappa$ die zugehörige Temperatur in dieser Weise gewählt.

Indem wir nun für die Kompressibilitätskoeffizienten die Wahl der betreffenden Temperatur in derselben Weise treffen, wie es soeben für die thermischen Ausdehnungskoeffizienten geschehen ist, wollen wir aber die Berechnung dieser Größe selbst, wie bereits oben erwähnt, in rationeller Weise vornehmen, so daß keine willkürlichen Bezugsmaße in Rechnung kommen und die Resultate der Berechnung eine atomare Eigenschaft der Elemente ergeben.

Daß die in üblicher Weise berechneten $\varkappa$ dies nicht leisten, ist wohl einleuchtend, weil sie ja die Wirkungen eines Druckes wiedergeben, der für sämtliche Stoffe auf gleich große Flächen (etwa 1 cm^2) ausgeübt wird, ungeachtet der größeren oder kleineren Atombesetzung dieser Flächen. Um aber eine diesbezügliche atomare Eigenschaft der Stoffe zu erhalten, müssen wir offenbar die Wirkung eines Druckes bestimmen, der nicht durchweg auf etwa 1 cm^2, sondern für jedes Element auf Flächen von gleicher Atombesetzung ausgeübt wird. Die gesuchte Größe kann offenbar

einfach dadurch erhalten werden, daß man die in üblicher Weise, cm^2/dyn, bestimmten $\varkappa$ jedesmal durch $v^{2/3}$ dividiert, wo v das Atomvolumen des betreffenden Elements bedeutet. Dabei wird die durchweg gleich große Atombesetzung zu $N_L^{2/3}$ gewählt (N_L = Loschmidtsche Zahl). Auf diese Weise gelangen wir zu einer Größe (β), die als zwischenatomarer Kompressibilitätskoeffizient angesprochen werden kann, deren Beziehung zu $\varkappa$ durch die Gleichung

$$\beta = \frac{1}{v^{2/3}} \cdot \varkappa \qquad (1)$$

gegeben ist und die wohl genauer als der übliche Koeffizient $\varkappa$ das Verhalten des Stoffes gegen allseitigen Druck wiedergibt.

In Tabelle 2 sind nun nebst den α und $\varkappa$ die zugehörigen Größen $v^{2/3}$, die daraus berechneten zwischenatomaren Kompressibilitätskoeffizienten β sowie die zwischenatomaren Spannungskoeffizeinten α/β für die sechs Supraleiter* wie auch zum Vergleich für eine weitere Reihe von Elementen, deren Verhalten normal und für uns von Interesse ist, eingetragen. Ferner ist auch noch die Sprungpunkttemperatur sowie das Kristallsystem der Supraleiter angegeben. Daraus ersieht man den Unterschied zwischen den

Tabelle 2.

	$\alpha \cdot 10^6$ $\frac{1}{v_0}\frac{dv}{dt}$	$\varkappa \cdot 10^{12}$ $\frac{1}{v}\frac{dv}{dp}$ dyn^{-1} cm^2	$v^{2/3}$ cm^2	$\beta = \frac{\varkappa}{v^{2/3}} \cdot 10^{12}$ dyn^{-1}	$\frac{\alpha}{\beta} \cdot 10^{-6}$ dyn	Sprungpunkttemperatur ^{0}K	Kristallsystem
Pb	87	2,5	7,05	0,35	248	7,2	reg.
Hg	87	2,1	5,81	0,36	242	4,19	hex.
Sn	66	1,8	6,45	0,28	236	3,74	tetr.
In	100	2,7	6,25	0,41	232	3,41	"
Tl	90	2,7	6,70	0,40	225	2,47	"
Cd	87	2,0	5,73	0,37	234	3–4(?)**	hex.
Ta	21	0,5	4,93	0,10	210	4,22	reg.
Cr	33	0,7	3,97	0,17	195		
Ag	63	1,5	4,75	0,23	275		
Sb	44	2,2	6,90	0,32	136		
Au	43	0,7	4,72	0,15	286		
Bi	42	2,8	7,71	0,36	115		
Mn	72	0,9	3,80	0,24	300		
Zn	99	1,5	4,41	0,34	290		
Mo	18	0,34	4,87	0,07	260		

* Deren α und x bekannt sind.

** Comm. Leiden Nr. 181, S. 15.

Resultaten, die mit Hilfe der zwischenatomaren Koeffizienten β erzielt worden, und denjenigen, die in Tabelle 1 enthalten sind. Während dort die Werte der Verhältnisse $\alpha/\varkappa$ sowohl der fünf Kamerlingh Onnesschen Elemente wie auch des Tantals von ihrem gemeinschaftlichen Mittelwert um bis 10% differieren, unterscheiden sich die Werte der α/β der fünf Onnesschen Leiter nur um bis etwa 5% von ihrem Mittelwert, während der Wert des Ta um etwa 8% darunter zu liegen kommt.

Diese Resultate zeigen wohl, daß der gefundene Zusammenhang zwischen dem Supraleitvermögen der Elemente und ihren α/β-Werten als festgestellte Eigenschaft der Supraleiter betrachtet werden darf; berücksichtigt man, daß dieser Zusammenhang nicht nur die Gruppe der fünf in ihren thermo-elastischen Eigenschaften ganz ähnlichen Onnesschen Supraleiter beherrscht, sondern sich auch auf das sechste Element, das Tantal, trotz seiner so sehr von den obigen verschiedenen α-, $\varkappa$-, und T_1-Werten erstreckt, so wird man wohl die Annahme berechtigt finden, daß diese Gesetzmäßigkeit mit dem Wesen des Supraleitvermögens der Elemente verknüpft sein müßte und daher von jeder Theorie der Erscheinung berücksichtigt werden sollte.

Diese Behauptung scheint aber noch von einer anderen Seite her eine Bestätigung zu erhalten, so daß der festgestellten Gesetzmäßigkeit ein noch weiterer Gültigkeitsbereich zugesprochen werden könnte. Es sind nämlich kürzlich im Leidener Laboratorium, wie W. J. de Haas in einer vorläufigen Mitteilung berichtete*, eine Reihe von verschiedenen Legierungen auf ihr Supraleitvermögen geprüft worden. Erstens solche, die aus einem Supraleiter und einem Nichtsupraleiter, zweitens solche, die aus zwei Nichtsupraleitern bestehen. Die ersteren sind für uns weniger wichtig, weil es sich dabei um feste Verbindungen, Ag_3Sn und andere, handelt, über deren α- sowie $\varkappa$-Werte wir nichts voraussetzen und daher ihr Supraleitvermögen von unserem Standpunkt aus auch nicht diskutieren können. Dagegen sind für uns die Ergebnisse der Untersuchungen an Legierungen aus zwei Nichtsupraleitern von Bedeutung. Das Eutektikum Au—Bi wurde nämlich bei 2,1° K supraleitend gefunden, wobei sich der Übergang von einem Widerstandswert von 0,7 R_0 bis zu unmeßbar kleinen Werten in einem winzigen Temperaturintervall von 0,05° C vollzog (R_0 = Widerstand der Probe bei 0° C).

Betrachten wir diesen Fall. Wie der Tabelle 2 zu entnehmen ist, beträgt der Wert von α/β für Au $286 \cdot 10^{-6}$ CGS und für Bi $115 \cdot 10^{-6}$ CGS,

* Nature **124**, 131, 1929, Nr. 3091; Die Naturwissensch. **17**, 85, 1929.

während der α/β-Wert für einen Supraleiter sich im Mittel zu etwa $220 \cdot 10^{-6}$ CGS berechnet. Wir sehen, daß der Wert für Au den Mittelwert eines Supraleiters um ungefähr so viel übertrifft, als derjenige für Bi darunter bleibt. Sollte nun die Bildung der Spannungskoeffizienten von binären Legierungen aus denjenigen ihrer Komponenten nach einem annähernd linearen Gesetz erfolgen, so würde der Spannungskoeffizient der Legierung Au—Bi ungefähr der Größe nach mit demjenigen der Supraleiter übereinstimmen. Das können wir freilich nicht ohne weiteres behaupten, aber einen Anhaltspunkt hierfür haben wir in der Tatsache, daß ein Bestandteil des Spannungskoeffizienten, der thermische Ausdehnungskoeffizient binärer Legierungen, mit vollständiger Mischbarkeit und ohne Verbindungsbildung wohl in den meisten Fällen aus den Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten nach einem annähernd linearen Gesetz zu berechnen ist*. Dürfte man annehmen, daß dieses einfache Gesetz auch für die Kompressibilität der Legierung gilt, so wäre daraus zu folgern, daß die festgestellte Gesetzmäßigkeit sich auch auf supraleitende Legierungen erstreckt. Volle Sicherheit können wir darüber selbstverständlich nur durch direkte Messung der betreffenden α und $\varkappa$ erhalten.

Es wurde ferner die Legierung Ag—Sn und leider nicht Ag—Sb untersucht; in letzterem Falle hätten wir nämlich ein vollständiges Analogon der Legierung Au—Bi, welche sich als supraleitend erwies, und da die Werte der Spannungskoeffizienten von Ag und Sb ganz analog denjenigen von Au und Bi gleichfalls oberhalb und unterhalb desjenigen eines Supraleiters liegen (vgl. Tabelle 2), so wäre es von großem Interesse, das Eutektikum Ag—Sb auf Supraleitvermögen zu prüfen. Unserer Auffassung nach müßte sich in diesem Falle Supraleitung ergeben.

Was aber die experimentell bestätigte Tatsache der Supraleitung des Eutektikums Au—Bi betrifft, so ist sie für uns von großer Bedeutung, nicht nur für die Erweiterung des Gültigkeitsbereiches der gefundenen Gesetzmäßigkeit, sondern vielmehr für die Begründung der obigen Behauptung, daß diese Gesetzmäßigkeit mit dem Wesen der Supraleitung verknüpft sein müßte, indem sie dieser Behauptung, wie leicht einzusehen, eine experimentelle Stütze schafft.

Es werden nämlich in den meisten bekannten Versuchen, eine Deutung der Supraleitung zu geben, hauptsächlich Fragen des innigsten Baues der Supraleiter erörtert, wie die hierzu notwendig gedachte Zahl der Bohrschen

---

* Vgl. z. B. die Zusammenstellungen von A. Schulze in Guertlers Metallographie, Bd. II, Die thermische Ausdehnung. Berlin 1926.

Elektronenschalen, die Notwendigkeit einer 18er-Schale u. dgl., während die obige Behauptung von der Abhängigkeit des Supraleitvermögens eines Stoffes von dem Werte seines zwischenatomaren Spannungskoeffizienten voraussetzt, daß die Erscheinung der Supraleitung mehr von den peripheren Eigenschaften des Atoms, von den Kräften abhängig ist, die nicht im Innern, sondern in den zwischenatomaren Gebieten wirksam sind, denn der Spannungskoeffizient kann ja nur als Eigenschaft der zwischen den Atomen wirkenden Kräfte aufgefaßt werden. Die Tatsache aber, daß eine Legierung, wie Au—Bi, supraleitend ist, beweist augenscheinlich, daß Eigenschaften des innigsten Aufbaues eines Stoffes keine notwendigen Prämissen für die Entstehung der Supraleitung bilden, denn wir dürfen ja annehmen, daß sich der innigste Aufbau sowohl des Au wie des Bi in der Legierung Au—Bi nicht geändert hat und daß nur die zwischen den Molekülen des Eutektikums sowie zwischen den das Molekül zusammensetzenden Elementen wirkenden Kräfte andere sind als die zwischen den Atomen von Au und denjenigen von Bi; wir können somit als maßgebend für die Erscheinung der Supraleitung eben nur diese letzteren Kräfte annehmen, bzw. individuelle Konstanten, die durch sie bedingt sind. Es stellt sich somit heraus, daß obige Behauptung, das Wesen der Supraleitung müsse mit den Werten der Spannungskoeffizienten der Stoffe verknüpft sein, in der Tatsache der Supraleitfähigkeit einer aus nicht supraleitenden Komponenten gebildeten Legierung wohl eine experimentelle Stütze erhält. Weiteres darüber im II. Teil.

Für die Theorie der Supraleitung wird es noch von Wichtigkeit sein, eine merkwürdige Analogie zu beachten, die zwischen den oben besprochenen Erscheinungen und einer solchen aus dem Gebiet des Mangetismus besteht. Das oben Besprochene läßt sich wohl dahin zusammenfassen, daß eine Gruppe von drei benachbarten Elementen des periodischen Systems die Supraleiter sind, von links und rechts Nichtsupraleiter als Nachbarn hat, deren Legierung aber wohl zum Supraleiter wird. In der sechsten Periode ist dieses Verhalten bereits experimentell bestätigt worden, in der fünften ist es wahrscheinlich. Ein Analogon hierzu auf dem Gebiete der magnetischen Erscheinungen liefern wohl die sogenannten Heuslerschen Legierungen; ihr Verhalten besteht der Hauptsache nach gleichfalls darin, daß eine Gruppe von drei benachbarten Elementen des periodischen Systems (die Triade Fe, Co, Ni), die ferromagnetisch ist, von links und rechts nicht ferromagnetische Nachbarn (Mn und Cu) hat, deren Legierung aber ferromagnetische Eigenschaften aufweist. Diese Analogie, die man vielleicht geneigt sein wird, als eine rein äußerliche hinzustellen, scheint doch auf einen

gemeinschaftlichen Zug in dem Mechanismus beider Phänomene hinzudeuten, denn der Ferromagnetismus der Triade Fe, Co, Ni stellt ja, verglichen mit den gewöhnlichen, kleinen Permeabilitäten von Mn und Cu eine in höchstem Grade entwickelte Eigenschaft der letzteren Elemente vor, kann also als eine Art „Suprapermeabilität" aufgefaßt werden; und wir haben es dann in beiden Fällen mit wesentlich ganz gleichen Erscheinungen, nämlich mit einer Eigenschaft zu tun, die in einer Gruppe von drei angrenzenden Elementen des periodischen Systems in jedem im höchsten Grade entwickelt erscheint, in ihren beiden unmittelbaren Nachbarn verhältnismäßig nur wenig vertreten ist, jedoch in einer Legierung der letzteren wieder in ähnlich hohem Grade zum Vorschein kommt.

Allerdings verlangen die Heuslerschen Legierungen außer den Nachbarelementen auch noch fernere Zusätze, doch läßt sich eine weitere Verfolgung der angegebenen Analogie wegen der wenigen in oben zitierter Mitteilung bekannt gegebenen Einzelheiten wohl kaum anstellen, im großen und ganzen scheint jedoch die Analogie hinreichend vollständig zu sein, daß sie doch in der Natur der Sache liegen müßte; es bedarf aber selbstverständlich einer besonderen Untersuchung, um ihrem Grunde näherzukommen. An dieser Stelle sei nur darauf hingewiesen, daß dieser Tatbestand, sowohl für die Theorie der Supraleitung wie auch des Ferromagnetismus von Belang sein kann.

Es sei mir noch gestattet, dem Vorstand des Physikalischen Instituts der Ersten Moskauer Staatsuniversität, Herrn Prof. K. P. Jakowlew, für sein fortwährendes Interesse an meinen Untersuchungen auch an dieser Stelle meinen tiefsten Dank auszusprechen.

Moskau, Physikalisches Institut der Ersten Staatsuniversität, im Oktober 1929.

Die Eichinvarianz in der Wellengleichung.

Von **Ernst Reichenbächer** in Königsberg.

(Eingegangen am 8. April 1930.)

Der Begriff der Eichinvarianz, der von Weyl zunächst* für die gleichzeitige Umeichung des Schwere- und des elektromagnetischen Potentials eingeführt war, ist von ihm neuerdings auf die mit der Änderung des letzteren zugleich auftretende Veränderung der Wellenfunktion in der Diracschen Gleichung übertragen worden. Es muß auffallen, daß die eine Art der Umeichung die andere ausschließt. Dies hängt wahrscheinlich mit der von mir abgeleiteten Aufspaltung des elektromagnetischen Potentials in ein Fremd- und ein Eigenpotential zusammen.**

H. Weyl** hat auf eine Invarianzeigenschaft der Schrödinger-Diracschen Wellengleichung aufmerksam gemacht, die „in formaler Hinsicht derjenigen gleicht, die er in seiner Theorie von Gravitation und Elektron vom Jahre 1918* als Eichinvarianz bezeichnet hatte". Danach ändern sich die elektromagnetischen Potentiale um den Gradienten eines Skalars, wenn man die Wellenfunktion mit einem skalaren Faktor multipliziert. Das gleiche gilt von diesen Potentialen nach seiner alten Theorie, wenn man die Gravitationspotentiale $g_{\mu\nu}$ mit einem solchen Faktor vervielfacht, so daß jetzt die Wellenfunktion ψ die Rolle jener $g_{\mu\nu}$ (oder des Einsteinschen ds^2)** spielt.

Es muß auffallen, daß sich die elektromagnetischen Potentiale ganz gleichartig verändern, gleichgültig, ob man die Multiplikation mit einem Skalar an den $g_{\mu\nu}$ oder an ψ vornimmt. Dabei läßt die Veränderung von $g_{\mu\nu}$ das ψ ungeändert, und umgekehrt. Die Umeichung greift also nicht durch, und es steht daher in unserem Belieben, eine Änderung des elektromagnetischen Potentials um den Gradienten eines Skalars entweder durch Multiplikation von ψ oder der $g_{\mu\nu}$ auszugleichen.

Dies Verhalten läßt vermuten, daß es mit der von mir aus der Zweikomponententheorie*** hergeleiteten Doppelnatur des elektromagnetischen Potentials zusammenhängt, das nach dieser Theorie in das fremde Feld- und das Eigenpotential f und q zerfällt. In II hatte ich gezeigt, daß die

---

* H. Weyl, Eine neue Erweiterung der Relativitätstheorie. Ann. d. Phys. **59**, 101, 1919.

** H. Weyl, Elektron und Gravitation. I. ZS. f. Phys. **56**, 330, 1929.

*** E. Reichenbächer, Eine wellenmechanische Zweikomponententheorie, ZS. f. Phys. **58**, 402, 1929; und desgleichen II., ebenda **61**, 490, 1930, im folgenden als I und II bezeichnet.

Umeichung der $g_{\mu\nu}$ zwar das Feldpotential f ergreift, aber das Eigenpotential q ungeändert läßt. Das legt die Vermutung nahe, daß nun gerade dies Eigenpotential q durch eine Veränderung der Wellenfunktion ergriffen wird. Da nun aber das Vorzeichen von q sich ändert, wenn man von der einen Komponente ψ_+ zur anderen ψ_- übergeht, muß man annehmen, daß auch deren Änderung nicht gleichsinnig erfolgt, sondern ψ_- vervielfacht sich mit $e^{-\beta}$, wenn ψ_+ mit $e^{+\beta}$ multipliziert wird. Dabei ist β ein beliebiger Skalar. Gleichzeitig ändert sich $q_\varkappa$ um den Summanden $-4\,\partial\beta/\partial x^\varkappa$. Neben dieser Umeichung und unabhängig von ihr geht dann die nach der älteren Weylschen Theorie einher, nach der sich die $g_{\mu\nu}$ um den Faktor e^α und die $f_\varkappa$ um den Summanden $-2\,\partial\alpha/\partial x^\varkappa$ ändern. Führt man diese beiden Umeichungen an der von mir abgeleiteten Form der Schrödingerschen Wellengleichung [II, Gleichung (49)] durch, so multipliziert sich deren linke Seite mit einem skalaren Faktor, der natürlich weggelassen werden kann, da rechts Null steht, so daß die Wellengleichung also in der Tat dieser Umeichung gegenüber invariant ist.

Das gleiche gilt auch von der Diracschen Gleichung erster Ordnung, aus der die Schrödingersche Gleichung zweiter Ordnung abgeleitet war. Durch Einsetzen der Werte von a_N und $h_n^\varkappa$ aus den Gleichungen (11) und (1) in II nimmt die Gleichung (9) auf S. 405 in I die Gestalt an:

$$A_N(\psi) \equiv \alpha_N^\varkappa \left[\frac{\partial}{\partial x^\varkappa} + \frac{f_\varkappa \pm (q_\varkappa + 2ie_\varkappa)}{4}\right](\psi),$$

wobei das obere Zeichen für $N = \mathrm{I}$ oder III, das untere für $N = \mathrm{II}$ oder IV gilt. Wie aus S. 406 hervorgeht, werden aber die Operatoren A_I und A_III auf ψ_+, A_II und A_IV auf ψ_- angewendet, so daß das Vorzeichen von $(q_\varkappa + 2ie_\varkappa)$ mit dem Index von ψ übereinstimmt. Auch die Gleichungen $A(\psi) = 0$ erweisen sich also als eichinvariant in dem doppelten obengenannten Sinne.

Der Gedanke, die Umeichung von ψ mit demjenigen Teil des Potentials zu verknüpfen, der von mir als Eigenpotential bezeichnet worden ist, findet darin seine Stütze, daß die Wellenfunktion, das eigentlich „Materielle", auf das innigste mit diesem Eigenpotential verbunden ist, während das Fremdpotential f, wenn es auch mit den Materieteilchen in Wechselbeziehung steht, doch etwas Wesensfremdes ist.

Eine Neuberechnung der Rotationswärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen.

Von **S. Däumichen** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. April 1930.)

Der Theorie der Wellenmechanik zufolge setzt sich Wasserstoff aus zwei Modifikationen zusammen, einer symmetrischen und einer antisymmetrischen. Im folgenden ist der Versuch unternommen, die Rotationswärme jeder einzelnen Art, sowie deren Interkombination und die des gewöhnlichen Wasserstoffs in einem Temperaturintervall von 0° bis 300° abs. auf theoretischem Wege zu ermitteln.

Das Problem, die Rotationswärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen theoretisch zu ermitteln, ist neuerdings wiederum in ein helleres Licht gerückt worden, als es Bonhoeffer und Harteck* gelang, auf experimentellem Wege den Nachweis zu erbringen, daß Wasserstoff tatsächlich sich aus zwei Modifikationen, einer symmetrischen (Paraform) und einer antisymmetrischen (Orthoform), zusammensetzt. Und mit der Darstellung eines Vertreters derselben, des Parawasserstoffs, gewinnt naturgemäß auch der Verlauf der Kurven der Rotationswärme für das Experiment an Bedeutung, während vorher zunächst nur rein theoretisches Interesse vorlag. Es ist daher von mir der Versuch unternommen worden, die Werte der Rotationswärme noch einmal einer genauen Berechnung zu unterziehen. Dabei möchte ich hinweisen auf eine gleiche Bearbeitung von Beutler**, die an manchen Stellen aber zu Ungenauigkeiten in den einzelnen Dezimalen führt. Der Grund hierfür mag wohl darin zu suchen sein, daß nicht genügend Potenzen des Exponentialfaktors berücksichtigt wurden, was aber meiner Meinung nach notwendig erscheint, da mit fortschreitenden Summengliedern zwar die „e"-Faktoren im Werte gegen Null gehen, aber die sie begleitenden Faktoren anwachsen. Einflüsse machen sich daher bemerkbar.

Die theoretische Durchrechnung sei hier nur noch einmal kurz angedeutet***.

Wir wollen die spezifische Rotationswärme ansetzen in der Form

$$\frac{C_r}{R} = \sigma^2 \frac{d^2 \log Q}{d\sigma^2}, \tag{1}$$

---

* ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 113, 1929.
** ZS. f. Phys. **50**, 581, 1928.
*** Genauere Angaben siehe H. Beutler, l. c. S. 593.

wobei C_r die Rotationswärme pro Molekül sein soll. Q ist die Plancksche Zustandssumme; für sie gilt die Gleichung

$$Q = a_1 e^{\frac{-m_1(m_1+1)h^2}{8\pi^2 J k T}} + a_2 e^{\frac{-m_2(m_2+1)h^2}{8\pi^2 J k T}} + \cdots \tag{2}$$

denn nach der neueren Quantentheorie ergeben sich die Terme des Energieinhalts der Rotation zu

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 J} m(m+1) \tag{3}$$

mit $m = 0, 1, 2, 3, \ldots$

Das Trägheitsmoment des Wasserstoffs wollen wir nach Takeo Hori* als $J = 4{,}67 \cdot 10^{-41}$ annehmen. $a_1, a_2, a_3, \ldots$ sind die statistischen Gewichte, die entsprechend zu $m_1, m_2, m_3, \ldots$ gehören, und σ hat den Wert

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 J k T}. \tag{4}$$

Die Exponenten der „e"-Faktoren in (2) $m_r(m_r+1)$ sind stets gerade Zahlen. Setzen wir daher $x = 2\sigma$, also

$$x = \frac{h^2}{4\pi^2 J k T}, \tag{4a}$$

so können wir die Plancksche Zustandssumme allgemein in der Form ansetzen:

$$Q = a_1 e^{-b_1 x} + a_2 e^{-b_2 x} + a_3 e^{-b_3 x} + \cdots \tag{2a}$$

mit

$$b_r = \frac{m_r(m_r+1)}{2}.$$

Aus (1) wird dann

$$\frac{C_r}{R} = x^2 \frac{d^2 \log Q}{dx^2}. \tag{1a}$$

(1a) läßt sich durch Umformung mittels bekannter Regeln der Differentialrechnung auf eine Form bringen, die für die numerische Auswertung besonders günstig wird. Führt man nämlich die zweimalige Differentiation nach x von $\log Q$ durch und beachtet dabei für Q (2 a), so ergibt sich:

$$\frac{C_r}{R} = x^2 \cdot \frac{\sum_{m,n} a_m a_n (b_n - b_m)^2 e^{-(b_m+b_n)x} \quad (n>m)}{\sum_{m,n} a_m a_n e^{-(b_m+b_n)x}} \tag{5}$$

$$(m, n = 1, 2, 3, \ldots)$$

* Takeo Hori, ZS. f. Phys. **44**, 850, 1928.

Im Zähler darf dabei m beim Durchlaufen der Zahlenreihe 1, 2, 3, ... n nicht übersteigen, also $n > m$. Im Nenner nehmen m und n beide die Werte der Zahlenreihe 1, 2, 3, ... an.

Beschränken wir uns bei der numerischen Durchrechnung zunächst auf den Fall der Interkombination. Wir nehmen also an, die beiden Termsysteme könnten interkombinieren, dann erhalten bekanntlich die symmetrischen (s) 0, 2, 4, ... den Gewichtsfaktor 1, die antisymmetrischen (a) 1, 3, 5, ... den Gewichtsfaktor 3. Daher wird

$$Q_r = 1 + 9e^{-x} + 5e^{-3x} + 21e^{-6x} + 9e^{-10x} + 33e^{-15x} + 13e^{-21x} + 45e^{-28x} + 17e^{-36x} + 57e^{-45x} + \cdots$$

und somit nach (5):

$$\frac{C_r}{R} = x^2 \cdot \frac{9e^{-x} + 45e^{-3x} + 180e^{-4x} + 756e^{-6x} + 4725e^{-7x} + 945e^{-9x}}{1 + 18e^{-x} + 81e^{-2x} + 10e^{-3x} + 90e^{-4x} + 67e^{-6x} + 378e^{-7x} + 900e^{-10x} + 6561e^{-11x} + 2205e^{-13x} + 7425e^{-15x} + 61236e^{-16x}}$$

$$\frac{+ 210e^{-9x} + 18e^{-10x} + 162e^{-11x} + 441e^{-12x} + 90e^{-13x} + 66e^{-15x} + 23760e^{-18x} + 61866e^{-21x} + 46800e^{-22x} + 21060e^{-24x} + 7425e^{-25x}}{+ 972e^{-16x} + 330e^{-18x} + 81e^{-20x} + 1412e^{-21x} + 234e^{-22x} + 130e^{-24x} + 61425e^{-27x} + 35280e^{-28x} + 295245e^{-29x} + 154782e^{-31x}}$$

$$\frac{+ 594e^{-25x} + 546e^{-27x} + 90e^{-28x} + 810e^{-29x} + 1089e^{-30x} + 457380e^{-34x} + 37476e^{-36x} + 187425e^{-37x} + 131220e^{-38x}}{+ 684e^{-31x} + 1890e^{-34x} + 892e^{-36x} + 306e^{-37x} + 810e^{-38x} + 92565e^{-39x} + 321300e^{-42x} + \cdots}$$

$$\frac{}{+ 170e^{-39x} + 883e^{-42x} + \cdots}$$

Bei Annahme einer Nichtkombination der Terme wird der symmetrische Zustand charakterisiert durch:

$$Q_s = 1 + 5e^{-3x} + 9e^{-10x} + 13e^{-21x} + 17e^{-36x} + 21e^{-55x} + \cdots$$

also:

$$\frac{C_s}{R} = x^2 \cdot \frac{45e^{-3x} + 900e^{-10x} + 2205e^{-13x} + 5733e^{-21x}}{1 + 10e^{-3x} + 25e^{-6x} + 18e^{-10x} + 90e^{-13x} + 81e^{-20x} + 21060e^{-24x} + 14157e^{-31x} + 22032e^{-36x} + 92565e^{-39x}}$$

$$\frac{}{+ 26e^{-21x} + 130e^{-24x} + 234e^{-31x} + 34e^{-36x} + 103428e^{-46x} + \cdots}$$

$$\frac{}{170e^{-39x} + 169e^{-42x} + \cdots}$$

Für den antiysmmetrischen Zustand wird

$$Q_a = 3 + 7e^{-5x} + 11e^{-14x} + 15e^{-27x} + 19e^{-44x} + 23e^{-65x} + \cdots,$$

also:

$$\frac{C_a}{R} = x^2 \cdot \frac{525\,e^{-5x} + 6468\,e^{-14x} + 6237\,e^{-19x} + 32\,805\,e^{-27x} + 50\,820\,e^{-32x} + 27\,885\,e^{-41x} + 110\,352\,e^{-44x} + \cdots}{9 + 42\,e^{-5x} + 49\,e^{-10x} + 66\,e^{-14x} + 154\,e^{-19x} + 90\,e^{-27x} + 121\,e^{-28x} + 210\,e^{-32x} + 330\,e^{-41x} + 114\,e^{-44x} + \cdots}.$$

Dann setzt sich nach Dennison* der gewöhnliche Wasserstoff aus Para- und Orthowasserstoff im Verhältnis 1 : 3 zusammen. Also gilt für das Gemisch:

$$\frac{C_\varrho}{R} = \frac{1}{4}\frac{C_s}{R} + \frac{3}{4}\frac{C_a}{R}. \tag{7}$$

Die in der Tabelle aufgeführten Werte stellen Berechnungen für die verschiedenen x-Werte dar (erste Spalte). Entsprechend unserer Behandlung enthalten die Spalten 2 bis 5 die berechneten Werte von C_r/R, C_s/R, C_a/R und C_ϱ/R.

Tabelle.

x	C_r/R	C_s/R	C_a/R	C_ϱ/R	T^0
10	0,0408	—	—	—	17
9	0,0898	—	—	—	18,9
8	0,1921	$1 \cdot 10^{-7}$	—	—	21,3
7	0,3956	$1{,}76 \cdot 10^{-6}$	—	—	24,3
6	0,7685	$2{,}46 \cdot 10^{-5}$	$1{,}97 \cdot 10^{-10}$	$6{,}15 \cdot 10^{-6}$	28,3
5	1,3480	0,000 344	$2{,}5 \cdot 10^{-8}$	0,000 086	34
4	1,9472	0,004 42	$1{,}96 \cdot 10^{-6}$	0,001 11	42,5
3,6	2,0613	$0{,}011\,89_5$	$1{,}15 \cdot 10^{-5}$	0,002 98	47,2
3,5	2,0684	$0{,}015\,17_5$	$1{,}79 \cdot 10^{-5}$	0,003 81	48,6
3,33	2,0583	0,022 69	$3{,}75 \cdot 10^{-5}$	0,005 70	51
3	1,9502	0,049 92	$1{,}606 \cdot 10^{-4}$	0,012 6	56,7
2,5	1,5912	0,154 7	0,001 359	0,039 7	68
2	1,1244	0,435 3	0,010 59	0,116 8	85
1,6	0,8149	0,874 9	0,050 02	0,256 2	106,3
1,5	0,7609	1,010 1	0,072 41	0,306 8	112,3
1,2	0,6838	1,377 7	0,205 9	0,498 8	141,7
1	0,7198	1,464 7	$0{,}381\,5_5$	$0{,}652\,4$	170
0,8	0,8242	1,342 8	0,634 7	0,811 8	212,5
0,6	$0{,}9449_5$	1,116 8	$0{,}886\,9_5$	0,944 4	283,3

Die letzte Spalte gibt uns die dazugehörigen absoluten Temperaturen an. Nach (4a) ergibt sich:

$$T = \frac{h^2}{4\pi^2 k J x}. \tag{6}$$

Den Faktor $h^2/4\pi^2 kJ$ kann man näherungsweise gleich 170 setzen, was sich damit rechtfertigen läßt, daß J nur experimentelle Genauigkeit besitzt.

* D. M. Dennison, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 483, 1927.

Die Interkombinationskurve weist — wie auch schon an anderen Orten erwähnt — ein äußerst starkes Maximum bei etwa 49° abs. und ein ausgeprägtes Minimum bei annähernd 145° abs. auf. Jedoch reicht letzteres erheblich tiefer hinunter, als es in der Beutlerschen Kurve der Fall ist, und die Interkombinationskurve paßt sich daher bequemer dem Verlauf der Kurve IV an, die sich aus $^1/_4$ symmetrischer + $^3/_4$ antisymmetrischer Modifikation errechnet. Bei etwa 210 bis 220° abs. nähern sich beide Kurven äußerst stark und können nur noch in Zeichnungen mit großem Maßstab unterschieden werden. Bei etwa 280° abs. gehen beide praktisch ineinander über. Das Maximum der Kurve für die symmetrische Modifikation (II) liegt bei etwa 165° abs.; sie fällt dann beständig, um sich für noch höhere Temperaturen den Kurven I und IV ebenfalls zu nähern. Der Verlauf der Kurve III ist ein ähnlicher wie der von IV.

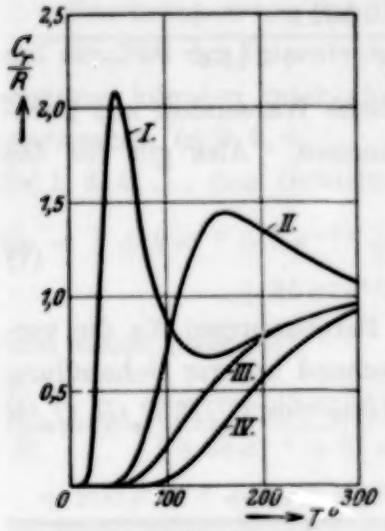


Fig. 1.

Die bei den Durchrechnungen erzielte Genauigkeit der Tabellenwerte geht bis zur vierten Stelle; in manchen Fällen ist eine Abrundung nach oben eingetreten (kenntlich durch einen fetten Druck der Zahl, z. B. **3**). Zur numerischen Berechnung der „e"-Werte diente zum Teil der Anhang zu Peters, „Zehnstellige Logarithmen der Zahlen von 1 bis 100000", Bd. 1, zum Teil erhielt man die Werte durch Ansetzen der Exponentialreihe für e^u.

Die Änderung der Geschoßbahn infolge der Erdrotation.

Von **L. Hänert** in Mürwik.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1930.)

Hängt irgendeine der Messung zugängliche Erscheinung von mehreren Umständen ab, und will man finden, in welcher Weise irgendein bestimmter dieser Umstände die Gesamterscheinung beeinflußt, so wird man im allgemeinen festzustellen suchen, welchen Verlauf die Erscheinung nehmen würde, wenn jener in Frage stehende Umstand ausgeschaltet werden könnte. Durch Vergleich der tatsächlichen Erscheinung mit der durch diese Abstraktion gefundenen Erscheinung erhält man dann ein Urteil über die Einwirkung jenes besonderen Umstandes auf die Gesamterscheinung. Wollen also wir Erdbewohner, die wir ja nur die Geschoßbewegung relativ zu der sich selbst bewegenden Erde messend verfolgen können, die Einwirkung der Erddrehung auf die beobachtbare Bewegung des Geschosses feststellen, so werden wir folgendermaßen verfahren:

Wir betrachten den Fixsternhimmel als „absolut" ruhend und nehmen an, daß sich die Erde, die wir übrigens als eine homogene starre Kugel betrachten wollen, relativ zu ihm um eine feste Achse mit der Winkelgeschwindigkeit $u = \frac{2\pi}{360 \cdot 60 \cdot 60} = 0{,}000727\ \text{sec}^{-1}$ drehe. Wir stellen dann zunächst diejenige Vergleichsbewegung fest, die das Geschoß ausführen würde, wenn die Erde relativ zum Fixsternhimmel ruhte. Hierbei haben wir nur die reine, dem Quadrat des Abstandes vom Erdmittelpunkt M umgekehrt proportionale Newtonsche Gravitationskraft in Rechnung zu setzen, denn diese allein wirkt ja auf das Geschoß während seiner Bewegung. Die Gravitationskraft an der Erdoberfläche muß zuvor aus dem beobachteten Gewicht des Geschosses durch vektorielle Subtraktion der Zentrifugalkraft ermittelt werden. Die reine Gravitationsbeschleunigung g, mit der wir im folgenden rechnen wollen, dürfen wir an der Erdoberfläche mit genügender Genauigkeit gleich $9{,}815\ \text{m sec}^{-2}$ annehmen. Sodann ermitteln wir die tatsächlich beobachtbare Geschoßbewegung. Hierzu stehen uns zwei Wege zur Verfügung: entweder wir berechnen in bekannter Weise die Relativbahn des Geschosses in bezug auf die sich drehende Erde, indem wir zu der eingeprägten Kraft (Gravitationskraft) noch die Zentrifugalkraft und

Corioliskraft vektoriell addieren. Oder aber wir berechnen die Absolutbewegung des Geschosses, also die Bewegung relativ zum Fixsternhimmel, denken uns aber diese Bewegung von der sich drehenden Erde aus beobachtet. Der erste Weg ist formal der einfachere und entspricht der Ökonomie des Denkens, da er ja sofort zur Aufstellung der Differentialgleichungen führt. Der andere Weg ist aber der anschaulichere und meines Erachtens der natürlichere, da bei ihm nur die eingeprägten Kräfte eine Rolle spielen. Er führt auch mit den einfachsten mathematischen Hilfsmitteln zum Ziele, wenn es sich nur um die Aufstellung von Näherungsformeln für die Änderung der Schußweite, der Flugzeit, der Steighöhe und für die seitliche Treffpunktsverlegung infolge der Erdrotation handelt. Deshalb soll im folgenden der zweite Weg benutzt werden.

Bezeichnungen: R = Erdradius, u = Rotationsgeschwindigkeit der Erde, β = Breite des Geschützortes O, α = Azimut der Schußrichtung (gemessen von N über O, S, W); ferner

φ	= Abgangswinkel	der Vergleichsbahn;	$\overline{\varphi}$	= Abgangswinkel	der Absolutbahn;
v_0	= Anfangsgeschwindigkeit		$\overline{v}_0$	= Anfangsgeschwindigkeit	
T	= Flugzeit		$\overline{T}$	= Flugzeit	
X	= Schußweite		$\overline{X}$	= Schußweite	
y_s	= Steighöhe		$\overline{y}_s$	= Steighöhe	

$\overline{v}_0$ ist die Resultante aus v_0 und der horizontal nach Osten gerichteten Geschwindigkeit $Ru\cos\beta$ des Geschützortes; $\overline{\varphi}$ ist der Neigungswinkel von $\overline{v}_0$ gegen die Erdoberfläche, also $\overline{v}_0 \sin\overline{\varphi} = v_0 \sin\varphi$.

Die Fig. 1 stellt das im Bereich der Absolutbahn liegende Stück der Erdoberfläche dar. Der Großkreisbogen OA ist die auf der Erdoberfläche gemessene Schußweite $\overline{X}$ der Absolutbahn und zugleich deren vom Erdmittelpunkt M ausgeführte Zentralprojektion auf die Erdoberfläche. Ebenso ist OA' die Zentralprojektion der Vergleichsbahn, und zwar sei A' die Zentralprojektion desjenigen Punktes der Vergleichsbahn, in dem sich das Geschoß nach Ablauf der absoluten Flugzeit $\overline{T}$ befindet. A' ist daher keineswegs der Auftreffpunkt der Vergleichsbahn; dieser liegt vielmehr, wenn die Vergleichsflugzeit kleiner ist als die absolute, noch vor A', etwa bei E', andernfalls liegt er hinter A'. Während der im Vergleich zur Rotationsdauer der Erde sehr kleinen Flugzeit $\overline{T}$ dreht sich die Erde um den kleinen Winkel $u\overline{T}$, wobei sich der Geschützort auf einem Parallelkreise von O nach R bewegt (in Fig. 1 gestrichelt). Diese Bewegung kann man nun in zwei Schritte zerlegen. Bei dem ersten wird die Erde um eine zur Lotlinie MO des Geschützortes O senkrechte und in dessen Meridianebene

liegende Achse um den Winkel $u \cos\beta \overline{T}$ gedreht. Hierbei legt der Geschützort O auf einem Großkreise den Bogen

$$OQ = Ru \cos\beta \overline{T}$$

zurück und der Bogen OA' gelangt nach QB. Der zweite Schritt besteht in einer Drehung um einen Erddurchmesser, der durch den Halbierungspunkt P des Bogens OR geht. Dieser Drehwinkel hat mit der von uns erstrebten Genauigkeit die Größe $\Delta\chi = u \sin\beta \overline{T}$. Hierbei gelangt Q nach R und es ist $QR = \sim PQ\Delta\chi$ oder, da

$$\left.\begin{aligned} PQ &= \sim \frac{OQ}{2} = \frac{Ru}{2} \cos\beta\, \overline{T}, \\ \text{ist} \quad QR &= \frac{Ru^2}{2} \sin\beta \cos\beta\, \overline{T}^2. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Der Bogen QB kommt bei dieser Drehung nach RQ'' und der Auftreffpunkt E' der Vergleichsbahn nach E. Es liegt R mit O und Q'' mit A'

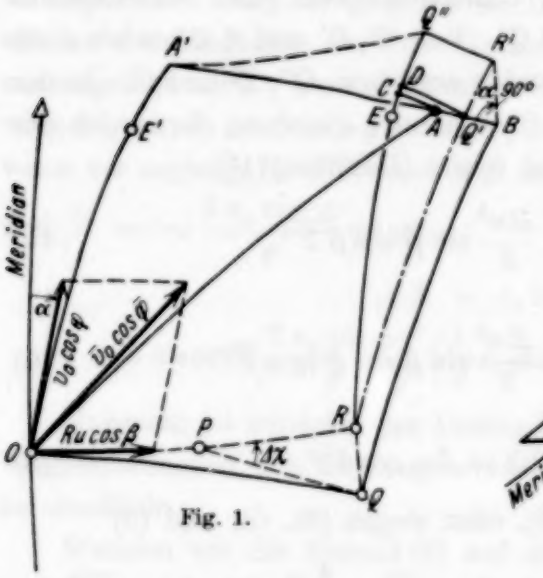


Fig. 1.

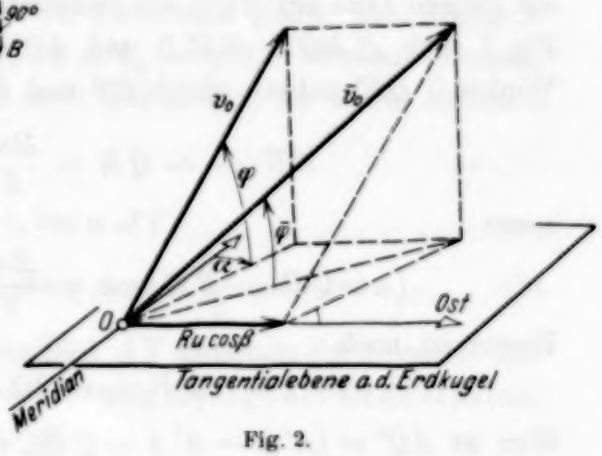


Fig. 2.

je auf demselben Parallelkreise (diese Parallelkreise sind in Fig. 1 gestrichelt angedeutet). Der Bogen $A'B'$ ist strenggenommen ein Parallelkreisbogen zu OQ; er kann aber, bis auf eine im Vergleich zu OQ kleine Größe zweiter Ordnung, gleich OQ gesetzt und als Großkreisbogen betrachtet werden. Der Auftreffpunkt A der Absolutbahn liegt mit der erstrebten Genauigkeit auf dem Bogen $A'B$ und es gilt mit genügender Annäherung die Proportion $A'A : \overline{X} = Ru \cos\beta : \bar{v}_0 \cos\bar{\varphi}$, also

$$A'A = \frac{Ru \cos\beta\, \overline{X}}{\bar{v}_0 \cos\bar{\varphi}}. \tag{2}$$

Der Inhalt des von der Absolutbahn gebildeten Sektors MOA ist einerseits nach der Simpsonschen Regel gleich $\left(\frac{R\overline{X}}{2}+\frac{2}{3}\overline{X}\bar{y}_s\right)$, andererseits nach dem zweiten Keplerschen Gesetz gleich $\frac{1}{2}v_0\cos\varphi R\overline{T}$. Folglich ist

$$\left(\frac{R}{2}+\frac{2}{3}\bar{y}_s\right)\overline{X}=\tfrac{1}{2}\bar{v}_0\cos\overline{\varphi}\,R\overline{T},$$

also

$$\overline{X}=\frac{\bar{v}_0\cos\overline{\varphi}\,R\overline{T}}{R+\frac{4}{3}\bar{y}_s}. \tag{3}$$

Setzen wir dies in (2) ein, so folgt

$$A'A=\frac{R^2u\cos\beta\,\overline{T}}{R+\frac{4}{3}\bar{y}_s}. \tag{4}$$

Wir denken uns nun noch den Bogen QB durch eine kleine Drehung um einen zu QR und die Lotlinie MQ senkrechten Erddurchmesser in die (in Fig. 1 strichpunktierte) Lage RR' hineingeschoben. Den Schnittpunkt von RR' mit $A'B$ bezeichnen wir mit Q'. Von R', Q' und A fällen wir noch die kleinen Lote auf RQ'', die Fußpunkte sind bzw. Q'', D und C. In der Fig. 1 sind $\sphericalangle RQB$, $RR'B$ und $AQ'D$ nahezu gleich α; ferner ist der Winkel $Q'BR'$ nahezu gleich 90^0 und (siehe Gleichung (1)]

$$BR'=\sim QR=\frac{Ru^2}{2}\sin\beta\cos\beta\,\overline{T}^2, \tag{4a}$$

somit

$$Q'B=BR'\operatorname{tg}\alpha=\frac{Ru^2}{2}\sin\beta\cos\beta\operatorname{tg}\alpha\,\overline{T}^2. \tag{5}$$

Ferner ist noch

$$A'B=\sim OQ=Ru\cos\beta\,\overline{T}. \tag{6}$$

Nun ist $AQ'=(A'B-A'A-Q'B)$, oder wegen (6), (4) und (5)

$$AQ'=\frac{Ru\cos\beta\,\overline{T}}{R+\frac{4}{3}\bar{y}_s}\left(\frac{4}{3}\bar{y}_s-\frac{Ru}{2}\sin\beta\operatorname{tg}\alpha\,\overline{T}-\frac{4}{3}\bar{y}_s u\sin\beta\operatorname{tg}\alpha\,\overline{T}\right).$$

Das zweite Glied des Nenners und das letzte des Klammerausdrucks kommt bei der von uns erstrebten Genauigkeit gegenüber den anderen Summanden nicht in Betracht. Ferner dürfen wir setzen:

$$\bar{y}_s=\sim\frac{\bar{v}_0^2\sin^2\overline{\varphi}}{2g}\quad\text{und}\quad\overline{T}=\sim\frac{2\bar{v}_0\sin\overline{\varphi}}{g}. \tag{7}$$

Hiermit erhalten wir, da $\bar{v}_0\sin\overline{\varphi}=v_0\sin\varphi$ ist,

$$AQ'=u\cos\beta\left(\frac{2v_0\sin\varphi}{g}\right)^2\left(\frac{1}{3}v_0\sin\varphi-\frac{Ru}{2}\operatorname{tg}\alpha\sin\beta\right). \tag{8}$$

Die seitliche Treffpunktsverlegung ist

$$\Delta Z = AC = v R'Q'' - AQ' \cos\alpha,$$

oder, da $R'Q'' = RQ'' \Delta\chi = RQ'' u \sin\beta \overline{T}$ ist,

$$\Delta Z = RQ'' u \sin\beta \overline{T} - AQ' \cos\alpha.$$

Hier dürfen wir wieder genügend genau

$$RQ'' = \sim \frac{2 v_0^2 \sin\varphi \cos\varphi}{g} \quad \text{und} \quad \overline{T} = \sim \frac{2 v_0 \sin\varphi}{g}$$

setzen, womit wir schließlich für die seitliche Treffpunktsverlegung die Formel erhalten:

$$\Delta Z = u\left(\frac{2 v_0 \sin\varphi}{g}\right)^2 \left(v_0 \cos\varphi \sin\beta - \frac{1}{3} v_0 \sin\varphi \cos\beta \cos\alpha + \frac{Ru}{4} \sin^2\beta \sin\alpha\right). \quad (1)$$

Die Schußweitenänderung ist

$$\Delta X = (Q''E - Q''D - DC) = \left(Q''E - \frac{BR'}{\cos\alpha} - AQ' \sin\alpha\right).$$

In dieser Gleichung ist $Q''E$ die Zentralprojektion des sehr kleinen Endstückes der Flugbahn, das vom Geschoß während der Zeit $\overline{T} - T = \Delta T$ zurückgelegt wird. Da im Vakuum der Fallwinkel gleich dem Abgangswinkel φ ist, so können wir setzen: $Q''E = v_0 \cos\varphi \Delta T$. Wir haben somit, wenn wir zugleich für BR' und AQ' nach (4a) und (8) die Werte einsetzen und $\overline{T} = \sim \frac{2 v_0 \sin\varphi}{g}$ setzen:

$$\Delta X = v_0 \cos\varphi \Delta T - u \cos\beta \left(\frac{2 v_0 \sin\varphi}{g}\right)^2 \left(\frac{1}{3} v_0 \sin\varphi \sin\alpha + \frac{Ru}{2} \sin\beta \cos\alpha\right). \quad (9)$$

Nunmehr ist zunächst der Unterschied ΔT zwischen der Absolut- und Vergleichsflugzeit, d. h. die Flugzeitänderung infolge der Erdrotation, zu ermitteln.

Wenden wir die Formel (3) auf die Absolut- und Vergleichsbahn an und lösen sie nach $\overline{T}$ bzw. T auf, so folgt

$$\overline{T} = \frac{\overline{X}}{R \bar{v}_0 \cos\bar{\varphi}} \left(R + \frac{4}{3} \bar{y}_s\right), \qquad T = \frac{X}{R v_0 \cos\varphi} \left(R + \frac{4}{3} y_s\right).$$

In diesen Gleichungen dürfen wir $\overline{X}$ und X durch die Näherungswerte $4 \bar{y}_s \operatorname{cotg} \bar{\varphi}$ bzw. $4 y_s \operatorname{cotg} \varphi$ ersetzen und erhalten

$$\overline{T} = \frac{4 \bar{y}_s}{R \bar{v}_0 \sin\bar{\varphi}} \left(R + \frac{4}{3} \bar{y}_s\right), \qquad T = \frac{4 y_s}{R v_0 \sin\varphi} \left(R + \frac{4}{3} y_s\right). \quad (9a)$$

Die zweite Formel ziehen wir von der ersten ab, wobei wir

$$\overline{T} - T = \Delta T \, \bar{y}_s - y_s = \Delta y_s \quad \text{und} \quad \bar{v}_0 \sin\bar{\varphi} = v_0 \sin\varphi$$

setzen. Bei Vernachlässigung kleiner Glieder höherer Ordnung folgt dann

$$\Delta T = \frac{4\,\Delta y_s}{v_0 \sin \varphi}. \tag{10}$$

Zur Bestimmung der Steighöhenänderung Δy_s benutzen wir den Energiesatz, nach dem sowohl für die Absolut- als auch für die Vergleichsflugbahn die potentielle Energie im Scheitel der Flugbahn gleich der Differenz zwischen der Mündungs- und Scheitelwucht ist. Die Geschwindigkeiten im Scheitel sind nach dem zweiten Keplerschen Gesetz für die Absolut- bzw. Vergleichsbahn

$$\bar{v}_s = \frac{R}{R+\bar{y}_s}\,\bar{v}_0 \cos\bar{\varphi}, \qquad v_s = \frac{R}{R+y_s}\,v_0 \cos\varphi.$$

Die Wucht des Geschosses im Scheitel ist mithin, wenn m die Geschoßmasse ist, bzw.

$$\frac{m}{2}\left(\frac{R}{R+\bar{y}_s}\right)^2 \bar{v}_0^2 \cos^2\bar{\varphi}, \qquad \frac{m}{2}\left(\frac{R}{R+y_s}\right)^2 v_0^2 \cos^2\varphi;$$

die potentielle Energie des Geschosses im Scheitel ist bzw.

$$m g \bar{y}_s \frac{R}{R+\bar{y}_s}, \qquad m g y_s \frac{R}{R+y_s}.$$

Ersetzen wir noch die Brüche $\frac{R}{R+y_s}$ und $\left(\frac{R}{R+y_s}\right)^2$ für beide Bahnen durch ihre Näherungswerte $\left(1-\frac{y_s}{R}\right)$ bzw. $\left(1-\frac{2\,y_s}{R}\right)$, so liefert der Energiesatz, angewandt auf die Absolut- und Vergleichsbahn, die Gleichungen

$$m g \bar{y}_s\left(1-\frac{\bar{y}_s}{R}\right) = \frac{m\,\bar{v}_0^2}{2} - \frac{m}{2}\left(1-\frac{2\,\bar{y}_s}{R}\right)\bar{v}_0^2 \cos^2\bar{\varphi},$$

$$m g y_s\left(1-\frac{y_s}{R}\right) = \frac{m\,v_0^2}{2} - \frac{m}{2}\left(1-\frac{2\,y_s}{R}\right)v_0^2 \cos^2\varphi.$$

Wir ziehen die zweite Gleichung von der ersten ab, wobei wir wieder setzen: $\bar{y}_s - y_s = \Delta y_s$. Es ergibt sich dann zunächst

$$m g\,\Delta y_s - m g \frac{y_s+\bar{y}_s}{R}\Delta y_s = \frac{m}{2}(\bar{v}_0^2 - v_0^2) - \frac{m}{2}\left(1-\frac{2\,y_s}{R}\right)(\bar{v}_0^2 \cos^2\bar{\varphi} - v_0^2\cos^2\varphi) + m\,\frac{\Delta y_s}{R}\,\bar{v}_0^2 \cos^2\bar{\varphi}.$$

Auf beiden Seiten lassen wir das letzte Glied als klein höherer Ordnung weg; wir beachten ferner, daß (nach Fig. 2)

$$\bar{v}_0^2 - v_0^2 = \bar{v}_0^2 \cos^2\bar{\varphi} - v_0^2\cos^2\varphi = 2\,v_0 R u \cos\beta \sin\alpha + (R u \cos\beta)^2$$

ist und lösen die Gleichung nach Δy_s auf. Es ergibt sich dann für die Steighöhenänderung infolge der Erdrotation die Formel

$$\Delta y_s = \frac{v_0^2 \sin^2 \varphi\, u \cos \beta}{2 g^2} (2 v_0 \cos \varphi \sin \alpha + R u \cos \beta). \qquad \text{(II)}$$

Diesen Wert führen wir in Gleichung (10) ein und erhalten die Formel für die Flugzeitänderung:

$$\Delta T = \frac{2 v_0}{g^2} \sin \varphi\, u \cos \beta\, (2 v_0 \cos \varphi \sin \alpha + R u \cos \beta). \qquad \text{(III)}$$

Setzen wir schließlich diesen Wert für ΔT in die Gleichung (9) ein, so ergibt sich nach einer kleinen Umformung für die Flugweitenänderung die Formel

$$\Delta X = \frac{2 v_0^3}{3 g^2} u \cos \beta \sin \varphi \,\big(2 v_0 \sin \alpha\, (4 \cos^2 \varphi - 1) + 3 R u\, (\cos \beta \cos \varphi - \sin \beta \sin \varphi \cos \alpha)\big). \qquad \text{(IV)}$$

Ergebnis. Wir berechnen zunächst ohne Berücksichtigung der Erddrehung für die elliptische Bahn des Geschosses die Flugweite X, die Steighöhe y_s (s. „Geschoß und Schuß", S. 207) und nach Gleichung (9a) die Flugzeit T. Diese Größen stimmen nicht mit denen überein, die man im Vakuum tatsächlich beobachten würde. Infolge der Erdrotation erfahren die Größen X, y_s und T eine gewisse Veränderung: ΔX, Δy_s, ΔT; außerdem findet eine seitliche Verlegung ΔZ, des Treffpunktes, senkrecht zur Schußebene statt. Und zwar ist

$$\Delta Z = u \left(\frac{2 v_0 \sin \varphi}{g}\right)^2 \left(v_0 \cos \varphi \sin \beta - \frac{1}{3} v_0 \sin \varphi \cos \beta \cos \alpha + \frac{R u}{4} \sin 2 \beta \sin \alpha\right). \qquad \text{(I)}$$

$$\Delta y_s = \frac{v_0^2}{2 g^2} \sin^2 \varphi\, u \cos \beta\, (2 v_0 \cos \varphi \sin \alpha + R u \cos \beta). \qquad \text{(II)}$$

$$\Delta T = \frac{2 v_0}{g^2} \sin \varphi\, u \cos \beta\, (2 v_0 \cos \varphi \sin \alpha + R u \cos \beta). \qquad \text{(III)}$$

$$\Delta X = \frac{2 v_0^3}{3 g^2} \sin \varphi\, u \cos \beta \,\big(2 v_0 \sin \alpha\, (4 \cos^2 \varphi - 1) + 3 R u\, (\cos \beta \cos \varphi - \sin \beta \sin \varphi \cos \alpha)\big). \qquad \text{(IV)}$$

Sind ΔX und ΔZ positiv, so findet eine Verlegung des Treffpunktes nach vorwärts bzw. rechts statt, anderenfalls haben wir eine Treffpunktsverlegung nach rückwärts und links.

Hier ist: R = Erdradius (6370 km), u = Rotationsgeschwindigkeit der Erde (0,000727 sec^{-1}), g = Gravitationsbeschleunigung an der Erdoberfläche (9,816 m/sec^{-2}), β = Breite des Geschützortes, v_0 = Anfangsgeschwindigkeit, φ = Abgangswinkel.

Kritische Betrachtung. Die Formeln für die Schußweitenänderung ΔX und die seitliche Treffpunktsverlegung ΔZ sind bereits von Charbonnier auf etwas anderem Wege und in etwas anderer Form entwickelt worden; die Formeln für die Änderung der Flugzeit und Steighöhe sind mir bisher noch nicht bekannt. Sämtliche Formeln weichen von denen, die v. Eberhard* und, wie er angibt, vorher andere aufgestellt haben, ab. Die unterstrichenen Glieder sind in ihnen nicht enthalten. Den Grund dieser Abweichung hat v. Eberhard für die Formeln für ΔX und ΔZ in seiner in dieser Zeitschrift erschienenen Untersuchung** eingehend dargelegt. Er fand ihn darin, daß seinen Formeln eine Vergleichsbahn [„naive Bahn (1)"] zugrunde liegt, die mit der tatsächlich beobachteten Schwerebeschleunigung (also der Resultierenden aus der reinen Gravitationsbeschleunigung und Zentrifugalbeschleunigung) berechnet und auf die Normalebene zur beobachteten Schwerlinie bezogen ist, während obigen Formeln die Vergleichsbahn [v. Eberhards „naive Bahn (2)"] zugrunde liegt, die mit der reinen Gravitationsbeschleunigung berechnet ist und sich auf die Oberfläche der Erdkugel bezieht. — Es fragt sich nun, welche der beiden Vergleichsbahnen den Vorzug verdient, bzw. welche allein berechtigt ist.

Nach v. Eberhard scheint die „naive Bahn (1)" der „naiven Bahn (2)" gegenüber den Vorzug zu verdienen oder ihr wenigstens gleichberechtigt zu sein. Ich kann mich dieser Ansicht nicht anschließen.

Der nächstliegende Grund hierfür ist, wie bereits eingangs bemerkt, der, daß man bei der Beurteilung des Einflusses der Erdrotation auf die Geschoßbewegung eine Vergleichsbahn heranziehen muß, die eben von jenem Einfluß völlig frei ist. Deshalb darf man der Berechnung der Vergleichsbahn nur die reine, dem Quadrat der Entfernung vom Erdmittelpunkt umgekehrt proportionale Gravitationsbeschleunigung zugrunde legen, womit man zu der von mir benutzten Naivbahn (2) gelangt. Man kann sich übrigens auch fragen, wie denn ein Erdbewohner, der in dem Sinne „naiv" ist, daß er (nach v. Eberhard) von der Erdrotation überhaupt „nichts weiß",

* O. v. Eberhard, Einiges über die Ballistik großer Schußweiten, Berlin 1924; C. Cranz, Ballistik I, S. 320.

** O. v. Eberhard, ZS. f Phys. **60**, 528 ff., 1930.

also nur die auf der beobachteten Schwerebeschleunigung beruhende Naivbahn (1) berechnen kann, auf den Gedanken kommen sollte, den Einfluß eben jener Erdrotation auf die Geschoßbewegung zu untersuchen.

Nun ist es sehr leicht, einzusehen, daß man bei Zugrundelegung der von der Zentrifugalkraft abhängigen beobachteten Schwerebeschleunigung [also bei der Naivbahn (1)] zu einer unmöglichen Vergleichsbahn gelangt. Ich knüpfe an das „Gedankenexperiment" v. Eberhards (a. a. O., S. 532) an, durch das er einem ihm bekannten Autor gegenüber anscheinend beweisen wollte, daß seine Vergleichsbahn [Naivbahn (1)] (vielleicht allein?) berechtigt sei. Er denkt sich dort die Winkelgeschwindigkeit der Erde (diese natürlich als absolut starr vorausgesetzt) etwa auf den 17fachen Betrag erhöht, so daß am Äquator die Gravitationskraft durch die Zentrifugalkraft nahezu aufgehoben wird. Dann sagt er: „Die Bewohner der so rasch rotierenden Erde werden offenbar ihre Parabelbahn mit der beobachteten Erdbeschleunigung g berechnen und sie auf den Horizont (die Normalebene zur beobachteten Schwerlinie) beziehen"; er meint ferner, daß sie die auf diese Weise berechnete Schußweite wirklich „beobachten" würden, und daß die mit der reinen Gravitationsbeschleunigung berechnete Vergleichsbahn (2) nur etwa $^1/_{1000}$ der „wirklich beobachteten" sei. Meiner Überzeugung nach werden aber jene Erdbewohner, die so naiv sind, mit der durch die Zentrifugalkraft beeinflußten Schwerebeschleunigung zu rechnen, Ergebnisse erhalten, die nur bei sehr kleinem v_0 annähernd mit ihrer Beobachtung übereinstimmen. Um dies zu verstehen, ändere ich das Gedankenexperiment v. Eberhards etwas ab, indem ich die Rotationsgeschwindigkeit der Erde noch ein klein wenig weiter vergrößere, nämlich etwa auf das 17,5fache. Es wird dann die Gravitationskraft auf dem Äquator durch die Zentrifugalkraft vollständig aufgehoben und der Äquatorbewohner beobachtet die Schwerebeschleunigung Null. Ein Äquatorpunkt bewegt sich mit der Geschwindigkeit $\sqrt{g_1 R} = \sim 8000$ m/sec. Auf dem Äquator denke ich mir einen Turm von der Höhe h (z. B. = 45 m) (Fig. 3). Von der Spitze S desselben wird ein Geschoß mit der Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = 8000$ m/sec entgegen der Drehrichtung der Erde (also nach Westen) abgeschleudert. Die absolute Anfangsgeschwindigkeit wird hiermit gleich Null, und das Geschoß bewegt sich, absolut genommen, in radialer Richtung zur Erde, die es nach $\overline{T}_0 = \sim \sqrt{\frac{2h}{g}} = \sim 3$ sec in O erreicht. Die Naivbahn (1) ist nach dem Trägheitsgesetz eine Gerade (Fig. 3), da ja das Geschoß der Beschleunigung Null unterliegt. Die Naivbahn (2) hingegen ist ein Kreis SA_0' um den Erdmittelpunkt, in dem sich das Geschoß

in westlicher Richtung mit der Geschwindigkeit 8000 m/sec bewegt. Die Naivbahn (1) ist offenbar physikalisch unmöglich, denn im Gravitationsfeld der Erde ist nur bei unendlich großer Geschwindigkeit eine gerade Flugbahn denkbar. Bei beiden Vergleichsbahnen erreicht das Geschoß die zugehörige Bezugsfläche (nämlich die Horizontalebene in O bzw. die Erdoberfläche) nicht, während die tatsächlich beobachtbare Schußweite offenbar einen endlichen Betrag ($\sim 8000 \cdot 3 = 24000$ m) hat. Man käme also unter Benutzung beider Vergleichsbahnen zu demselben Ergebnis, daß nämlich „der Einfluß der Erdrotation" bei der Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = 8000$ m/sec entgegen der Erddrehung und bei der hier angenommenen hohen Rotationsgeschwindigkeit der Erde unendlich groß ist. Nehmen wir jetzt aber an, die Anfangsgeschwindigkeit nehme nach und nach bis auf den Betrag Null ab, so erhalten wir als Absolutbahnen die Ellipsenbogen SA_1, SA_2, $SA_3 \ldots$, und schließlich, der Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = 0$ entsprechend, den Kreis SA_∞, den das Geschoß in Richtung der Erddrehung mit der Geschwindigkeit 8000 m/sec durchläuft. Die Naivbahn (1) ist nach wie vor die physikalisch unmögliche Gerade, die das Geschoß mit der jeweiligen Geschwindigkeit v_0 durchläuft; ist insbesondere $v_0 = 0$, so bleibt das Geschoß bei der Naivbahn (1) an dem Punkte S stehen. Die den Absolutbahnen SA_1, SA_2, $SA_3 \ldots SA_\infty$ entsprechenden Naivbahnen (2) hingegen sind SA_1', SA_2', $SA_3' \ldots SO$, sie erreichen sämtlich die Erdoberfläche bzw. nach den leicht berechenbaren Flugzeiten $\overline{T}_1$, $\overline{T}_2$, $\overline{T}_3 \ldots T_\infty$. Da bei der Naivbahn (1) das Geschoß niemals ihre Bezugsebene erreicht, so würde man, wenn man sie als Vergleichsbahn benutzen wollte, zu dem offenbar unmöglichen Ergebnis kommen, daß die Änderung der Schußweite infolge der Erdrotation unter den angenommenen Bedingungen stets unendlich sei. Benutzen wir aber die Vergleichsbahn (2), so bekommen wir die richtigen Ergebnisse. Nehmen wir z. B. die absolute Schußweite OA_1, der die Flugzeit $\overline{T}_1$ und die Vergleichsschußweite OA_1' entspricht, so ist die Schußweitenänderung sofort anzugeben. Hat sich während der Zeit $\overline{T}_1$ der Punkt A' nach A'' und O nach Q bewegt (wo $A'A'' = OQ = \sim 8000 \cdot \overline{T}_1$ ist), so ist die Schußweitenänderung infolge der Erdrotation gleich $(QA_1 - QA_1'')$.

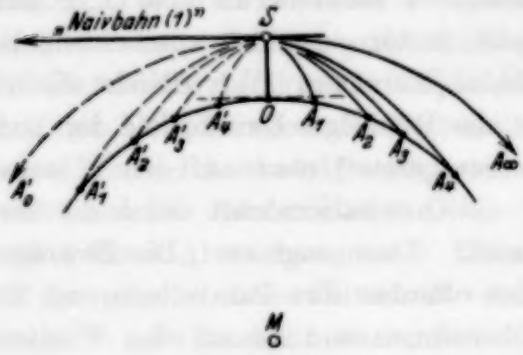


Fig. 3.

Denkt man sich diesen Versuch wiederholt, aber unter der Annahme, daß die Rotationsgeschwindigkeit der Erde einen etwas geringeren Betrag angenommen hätte, so würde die Gravitationsbeschleunigung nicht mehr vollkommen aufgehoben. Die Naivbahn (1) v. Eberhards würde sich etwas nach der Erde zu krümmen und mit sich ändernder Anfangsgeschwindigkeit v_0 auch ihre Form ändern, sie bliebe aber nach wie vor physikalisch unmöglich; man würde, wenn man sie als Vergleichsbahn benutzen wollte, unmögliche Ergebnisse erhalten. Nur bei Benutzung der Naivbahn (2) sind zutreffende Ergebnisse zu erwarten. — Bei der Berechnung der Absolutbahn sowie der Vergleichsbahnen (die ja in ihrer Art doch auch nur fingierte Absolutbahnen sind) sollte man nicht vergessen, daß auf das Geschoß während seines Fluges nicht sein an der Erdoberfläche gemessenes Gewicht als Kraft wirkt, sondern nur die Erdanziehung.

Zusammenfassung. Hiermit komme ich zu der Folgerung, daß die Naivbahn (1) v. Eberhards als Vergleichsbahn bei der Beurteilung des Einflusses der Erdrotation auf die Geschoßbewegung grundsätzlich unbrauchbar ist, und deshalb auch seine Formeln (26) und (27) (a. a. O. S. 540) die Erscheinung nicht einwandfrei darstellen. Brauchbare Ergebnisse dürften hingegen die Formeln (39) und (40) von Charbonnier liefern, denen die auch von mir benutzte Vergleichsbahn (2) zugrunde liegt. Diese Formeln wurden oben auf sehr einfache Weise nochmals abgeleitet und um die Formeln für die Änderung der Flugzeit und Steighöhe vermehrt.

Schließlich darf ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. O. v. Eberhard meinen verbindlichsten Dank dafür aussprechen, daß er mich auf meine bei früherer Gelegenheit begangenen und in seiner „Kritischen Untersuchung" ausführlich besprochenen Versehen in der Größenordnung aufmerksam gemacht und so die vorliegende berichtigende Ergänzung veranlaßt hat.

Mürwik, Marineschule, März 1930.

Bemerkungen zu vorstehenden Ausführungen des Herrn Hänert.

Von **O. v. Eberhard** in Essen-Bredeney.

(Eingegangen am 24. April 1930.)

Herr Hänert irrt, wenn er annimmt, ich hätte die von ihm und von Charbonnier gewählte naive Bahn (2) für unbrauchbar erklärt. Ich habe in meinem Aufsatz (S. 528) dieser Zeitschrift nachzuweisen versucht, daß sowohl die klassischen Formeln für die Geschoßabweichungen als auch die Charbonnierschen Formeln beide richtig seien, wofern man sich bei beiden bewußt bleibe, bezüglich welcher naiven Bahnen sie gültig sind.

Welche naive Bahn man seinen eigenen Berechnungen zugrunde legen will, ist nur eine Frage der Zweckmäßigkeit. Um die Gründe, welche mir für die naive Bahn (1) zu sprechen scheinen, klarzulegen, habe ich ein einfaches Gedankenexperiment vorgeschlagen. Will man ein physikalisches Geschehen durch ein Experiment erläutern, so wird dieses zweckmäßig so angelegt, daß die Eigenschaften, die man darlegen will, quantitativ besonders deutlich hervortreten. Aus diesem Grunde brachte ich den Fall der sich rasch drehenden Erde, bei welcher die Zentrifugalkraft der Gravitationskraft nicht ganz, aber nahezu gleich wird. Die Verhältnisse werden dann in gewünschter Weise verzerrt, aber nicht qualitativ geändert.

Wenn Herr Hänert jetzt mein Experiment scheinbar nur wenig variiert, indem er die Erddrehungsgeschwindigkeit so steigert, daß die Gravitationskraft durch die Zentrifugalkraft gerade aufgehoben wird, so ändert er die Versuchsbedingungen gegenüber den wirklich auf der Erde herrschenden nicht mehr nur quantitativ, sondern qualitativ. Denn nunmehr werden die Verhältnisse labil, insofern als man bei geringen Änderungen der Versuchsbedingungen als absolute Bahn entweder eine Ellipse mit dem Erdmittelpunkt als entfernterem Brennpunkt (bzw. in gewohnter Annäherung eine Parabel) oder aber einen Kreis oder eine Ellipse mit dem Erdmittelpunkt als näherem Brennpunkt erhält. Letztere Bahnen lassen sich aber nicht mehr durch eine Parabel annähern. Das von Hänert vorgeschlagene Experiment ist also zur Darstellung der Verhältnisse, wie sie wirklich auf der Erde herrschen, nicht geeignet.

Bleiben wir aber einen Augenblick bei dem Hänertschen Experiment: Die Bewohner des Äquators würden, wenn sie nicht in der Lage wären, größere Reisen auf der Erdoberfläche zu unternehmen, ihre physikalischen

Kenntnisse in ganz anderer Weise erwerben, als es unsere Vorfahren getan haben. Für sie hätte zunächst keine Schwerkraft existiert. Vielmehr hätten sie bei kleinen Wurfgeschwindigkeiten das Galileische Trägheitsgesetz in aller wünschenswerten Genauigkeit bestätigt gefunden; d. h. die Wurfbahn wäre eine gerade Linie, und für sie wäre diese Bahn nicht, wie Herr Hänert glaubt, physikalisch unmöglich gewesen. Bei größeren Anfangsgeschwindigkeiten hätten sie aber beträchtliche (im Hänertschen Sinne unendliche) Abweichungen von der geraden Linie (ihrer naiven Bahn) entdeckt. Und wenn bei ihnen erst ein Kopernikus samt Nachfolgern aufgetaucht wäre, so hätten sie die Überlagerung von Gravitationskraft und von Zentrifugalkräften für diese Abweichungen verantwortlich gemacht. Aber sie hätten diese beiden Kräfte als Störungskräfte gleicher Größenordnung eingeführt und nicht, wie wir es tun, Zentrifugalkraft und Coriolis-kraft als alleinige Störungsursachen behandelt. Sie hätten wahrscheinlich diesen Gedankengang verfolgt, trotzdem es für sie bequemer gewesen wäre, die Abweichungen gegenüber einer gedachten naiven Bahn (2) zu berechnen; ich sage trotzdem, denn letztere hätte ja für sie keine unmittelbare praktische Bedeutung gehabt.

Das Gedankenexperiment Hänerts ist also unglücklich angelegt. Man hätte es schließlich ebensogut auch dazu benutzen können, um nachzuweisen, daß die Beschreibung der Wurfbewegung im Vakuum durch eine Parabel überhaupt unzweckmäßig sei.

Herr Hänert stellt weiterhin die Behauptung auf, die Parabelbewegungen in meinem Gedankenexperiment seien physikalisch unmöglich. Ich kann mir bei dieser Aussage nichts Rechtes vorstellen. Entweder sind Parabelbahnen bei kleineren Anfangsgeschwindigkeiten auf unserer Erde im Vakuum physikalisch möglich, d. h. doch wohl: es ist möglich, diese Wurfbahnen mit befriedigender Genauigkeit durch Parabeln zu beschreiben), dann besteht aber auch die gleiche Möglichkeit bei einer rascher rotierenden Erde, sofern die Zentrifugalkraft die Gravitationskraft nicht ganz kompensiert. Oder aber, es sind Parabelbahnen in beiden Fällen, also auch auf unserer in gewohnter Winkelgeschwindigkeit rotierenden Erde unmöglich. Für diesen letzteren Fall die physikalische Möglichkeit zuzugeben, für den ersten Fall aber nicht, wäre unlogisch.

(Aus dem Radiolog. Laboratorium der Warschauer Wissenschaftl. Gesellschaft)

Zu Herrn G. I. Pokrowskis Arbeiten: „Über das Wahrscheinlichkeitsgesetz bei dem Zerfall radioaktiver Stoffe sehr kleiner Konzentration“ und „über das Herausschleudern von α-Teilchen aus Atomkernen radioaktiver Stoffe durch kurzwellige Strahlung“*.

Von **H. Herszfinkiel** und **H. Dobrowolska** in Warschau.

(Eingegangen am 8. April 1930.)

1. In der ersten der genannten Arbeiten behauptet der Verfasser, daß sehr schwache Radiumpräparate eine Abweichung vom Wahrscheinlichkeitsgesetz des Zerfalls aufweisen, derart, daß schnell aufeinanderfolgende Zerfallsakte bevorzugt werden. Bei der vom Verfasser verwendeten Methode werden Szintillationen von allen Teilchen, die im Winkel 2π ausgesandt sind, beobachtet. Es wird eine relativ dicke Zinksulfidschicht benutzt.

Wir möchten dazu bemerken, daß ein scheinbares Zusammentreffen zweier α-Teilchen dadurch vorgetäuscht werden kann, daß dasselbe α-Teilchen zwei Szintillationen an verschiedenen Stellen des Schirmes hervorruft (bei sehr schiefen Winkeln)**.

2. In der zweiten Arbeit begründet der Verfasser die Möglichkeit einer Beeinflussung des Zerfalls durch Bestrahlung mit γ- (oder Röntgen-) Strahlen durch die Annahme der Existenz „beinahe zerfallsreifer“ Atomkerne. Diese bevorzugten Kerne sind befähigt, bei der Absorption eines kurzwelligen Strahlungsquants zu zerfallen, woraus die Bestrahlung in einer vorübergehenden Erhöhung der Aktivität resultieren würde.

Die reifen Kerne werden offenbar als eine Abart der vorhandenen Kerne, sagen wir als etwas Analoges zu einem kurzlebigen radioaktiven Zwischenprodukt angenommen. Vorausgesetzt, daß dies Zwischenprodukt (d. h. die reifen Kerne) zum schnelleren Zerfall angeregt werden könnte, so sollte diese Beeinflussung nur aus einer anschließenden momentanen Erhöhung der Aktivität (Verminderung der „Periode“) des Produktes resultieren, die dann nach einem Exponentialgesetz zum Normalwert zurückkehren sollte.

---

* ZS. f. Phys. **58**, 706, 1929 und **59**, 427, 1930.

** L. Wertenstein und H. Herszfinkiel, Journ. de phys. (6) **1**, 146, 1920; H. Geiger und A. Werner, ZS. f. Phys. **8**, 191, 1922.

Im experimentellen Teil berichtet der Verfasser, daß er tatsächlich eine Erhöhung der Aktivität (bis zu 70%) eines sehr schwachen Präparates (nach Angaben des Verfassers mit ungefähr 10^{-10} g Ra-Äquivalent) durch Bestrahlung desselben mit γ-Strahlen eines stärkeren (genaue Angabe fehlt) beobachtet habe. Das schwache Präparat wurde durch Mischen von ZnS mit Radiumsalz dargestellt, die Beobachtung geschah durch Zählen der am ZnS ausgelösten Szintillationen.

Abgesehen davon, daß diese Beobachtung in der ganzen Literatur der Radioaktivität isoliert dasteht, muß es seltsam erscheinen, daß diese Erhöhung nicht momentan nach der Annäherung des starken Präparates einsetzt, sondern sich allmählich (im Laufe einer Stunde) ausbildet, um dann nach einem angenähert exponentiellen Verlauf innerhalb einiger Tage zu verschwinden. Methodisch sei noch hervorgehoben, daß zur Beobachtung ein sehr dickes (0,2 mm) ZnS-Präparat diente, was bekanntlich eine exakte Einstellung erschwert.

Da aber eine eventuelle Bestätigung obiger Angaben von großer Bedeutung für die Lehre von radioaktiven Umwandlungen wäre, haben wir auf Anregung von Prof. L. Wertenstein einige Versuche zu deren Prüfung angestellt. Die meisten Versuche wurden mit einer dünnen ZnS-Schicht ausgeführt, da nur solche eine scharfe Einstellung im Mikroskpo gestattet. Bei den Hauptversuchen geschah die Beobachtung in kurzen unmittelbar nacheinander folgenden Zählungsreihen, die alternierend mit oder ohne Anwesenheit des bestrahlenden Ra-Präparats ausgeführt wurden. Das Ra-Präparat enthielt 0,5 mg Ra und wurde in einer Bleihülle von 0,2 mm Dicke* dicht unter dem ZnS-Schirm angebracht. Zwei ZnS-Schirme von je 2 Sz./sec und 0,5 Sz./sec ergaben innerhalb der üblichen Fehlergrenzen keinen Unterschied der Szintillationszahl zwischen den aufeinanderfolgenden Reihen.

Somit wurde bewiesen, daß keine momentane Beeinflussung des schwachen Präparats stattfindet. Da aber der Verfasser behauptet, die Erhöhung der Aktivität wäre eine allmähliche, wurde auch versucht, das Ra-Präparat längere Zeit ($1^1/_2$ Stunde) einwirken zu lassen. In diesen Versuchen wurde nicht nur das 0,5 mg-Präparat (in einer 0,2 mm dicken Bleihülle), sondern auch ein 4 mg-Präparat, allerdings in einer dickeren (1 mm) Bleihülle, um zu starke Erhellung zu vermeiden, verwendet.

---

* Ein stärkeres Ra-Präparat (4 mg) ergab unter diesen Bedingungen (Bleihülle von 0,2 mm Dicke) ein zu starkes Aufleuchten des Schirmes, was die Versuche unmöglich machte.

Die Zuverlässigkeit dieser Versuche ist natürlich geringer als die der vorangehenden, da die ständige Vergleichung mit den Kontrollbedingungen, was bei Szintillationszählungen sehr wichtig ist, fehlt. Es ergab sich aber auch diesmal keine Veränderung der Szintillationszahl unter der Wirkung der kontinuierlichen Bestrahlung.

Wir haben endlich der Vollständigkeit halber eine Szintillationszählung an einem 0,2 mm dicken ZnS-Schirm (Szintillationszahl ungefähr 1 Sz./1,7 sec), der mit 0,5 mg Ra bestrahlt wurde, ausgeführt. Das völlig negative Resultat der beiden ersten Versuche wurde auch diesmal bestätigt.

Schon nach dem Abschluß dieser Arbeit erschien eine neue Mitteilung von G. I. Pokrowski*, in welcher er eine weitere Stütze seiner Auffassung in der Existenz von α-Teilchen übernormaler Reichweiten erblickte, indem er annimmt, daß diese durch Absorption durch ein normales α-Teilchen eines γ-Quants zum Verlassen des Kerns veranlaßt werden. Somit würden diese Teilchen ein eigenartiges Strahlenspektrum darstellen. Eine Bestätigung dieser Ansicht sieht der Verfasser in den Arbeiten von Frl. Prof. Meitner und Freitag** und Philipp und Donat***. Der Gedanke ist interessant, es muß aber hervorgehoben werden, daß Pokrowskis Kurve in willkürlicher Weise aus den experimentellen Punkten der in den genannten Arbeiten enthaltenen Verteilungsfiguren gewonnen wird. Die notwendigerweise kleine Anzahl der Beobachtungen übernormaler Teilchen rechtfertigt kaum die Deutung dieser Resultate in Pokrowskis Sinne. Jedenfalls kann diese Deutung nicht als Stütze der Möglichkeit der Beeinflussung des Zerfalls durch äußere Bestrahlung herangezogen werden. Die Wahrscheinlichkeit der inneren Absorption ist nämlich viel größer, von ganz anderer Größenordnung als die der äußeren Absorption, und selbst im ersten Falle ist die relative Anzahl der angeblich angeregten Zerfallsakte (d. h. übernormaler α-Teilchen) äußerst gering.

Warschau, Radiologisches Laboratorium der Warschauer Wissenschaftlichen Gesellschaft, 6. April 1930.

---

* ZS. f. Phys. **60**, 845, 1930.
** Ebenda **37**, 481, 1926.
*** Ebenda **52**, 759, 1929.

Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. I.

Von **Manne Siegbahn** und **T. Magnusson** in Upsala.

Mit 21 Abbildungen. (Eingegangen am 14. April 1930.)

Die nachfolgende Arbeit beschäftigt sich mit den spektroskopischen Methoden zur Untersuchung der „ultraweichen" Röntgenstrahlung, d. h. das Wellenlängengebiet etwa 10 bis 100 Å. Es wird ein Verfahren geprüft, bei dem das Plangitter selbst als zweiter Spalt dient. Zu diesem Zwecke wurden Gitter mit einer nach neuen Prinzipien gebauten Teilmaschine hergestellt. Diese Gitter gaben noch bei einer Strichzahl von 1800 pro Millimeter gut definierte Spektra. Vergleichende Mikrophotographien der neuen Gitter und solche anderer Herkunft sind wiedergegeben.

Einleitung. Bei der Untersuchung der Röntgenspektren mit Hilfe von Kristallen als Gitter wird die langwellige Grenze durch die Atomabstände gesetzt. Von den bis jetzt für diese Zwecke benutzten anorganischen Kristallgittern weist Glimmer mit einer Gitterkonstante von etwa 9,9 Å den höchsten Wert auf und gestattet somit eine Registrierung von Röntgenwellen bis etwa 18 oder 19 Å. Ein weiteres Vordringen zu größeren Wellenlängen wird durch Verwendung von gewissen organischen Kristallgittern möglich. Allerdings scheint diese Methode, nach den bis jetzt ausgeführten Untersuchungen zu urteilen, an Mängeln zu leiden, die ihre Leistungsfähigkeit stark beschränken. Für das Wellenlängengebiet von 10 bis 50 oder 100 Å, welches wir zur bequemen Charakterisierung das der „ultraweichen" Röntgenstrahlung nennen wollen, scheint die Methode mit geritzten, ebenen Gittern die leistungsfähigste zu sein. Gegenüber den indirekten photoelektrischen Methoden, welche reiche, aber einander stark widersprechende Ergebnisse liefern, hat die Gittermethode den Vorteil, zuverlässigere und genauere Resultate zu geben.

Die oben angegebenen Grenzen: die kurzwellige bei etwa 10 Å, die langwellige bei 50 bis 100 Å, erfordern einige Erläuterungen. Bei Verwendung von ebenen Gittern ist es ja sehr gut möglich, wesentlich kürzere Wellenlängen als 10 Å zu registrieren. Beim erstmaligen Nachweis der Verwendbarkeit von optischen Gittern im Röntgengebiet von A. H. Compton und R. L. Doan* wurde bekanntlich mit der K-Strahlung von Molybdän ($K\alpha : \lambda = 0{,}7$ Å) gearbeitet. Für röntgenspektroskopische Zwecke sind aber in diesem Gebiet unterhalb 10 Å im allgemeinen die Kristallgitter

* A. H. Compton und R. L. Doan, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 598, 1925.

vorzuziehen, weil damit eine weit größere Dispersion erlangt wird als mit den geritzten Gittern.

Betreffend die langwellige Grenze (50 bis 100 Å) hat man hier zwischen ebenen und konkaven Gittern zu wählen. Wie wohl zuerst Osgood* versucht hat, lassen sich die Röntgenspektrallinien von größeren Wellenlängen mit Hilfe von Konkavgittern registrieren. Die im hiesigen Laboratorium** angestellten Untersuchungen im extremen Ultraviolett der optischen Spektren zeigen, daß die Konkavgittermethode in geeigneter Ausführung sich so weit verfeinern läßt, daß damit bis herunter zu .75 Å sehr scharfe Spektrallinien erhalten werden können, die eine Ausmessung mit hoher Genauigkeit gestatten. Da in diesem Falle das Gitter eine Abbildung des Spaltes erzeugt, während bei ebenem Gitter die Linienbreiten einfach durch Spaltblenden bestimmt werden, ist die erstgenannte Methode der letzteren in vielen Beziehungen wesentlich überlegen.

Da aber bei der Konkavgittermethode die Strahlung nicht nur das Gitter, sondern auch die photographische Platte unter sehr kleinem Winkel trifft und dieser Winkel mit abnehmender Wellenlänge immer kleiner wird, kann man nicht gut daran denken, diese Methode für allzu kurze Wellenlängen zu benutzen. Wie schon erwähnt, ist es jedoch möglich, die Konkavgittermethode bis herab zu 75 Å zu benutzen. Wesentlich weiter kann man wahrscheinlich nicht gehen. Aus diesen Gründen wurde auf die obigen Grenzen der Plangittermethode hingewiesen.

Die Plangittermethode. Um mit dem Plangitter definierte Spektrallinien zu erhalten, ist es nötig, mit einem feinen, einfallenden Strahlenbündel zu arbeiten. Dies wird im allgemeinen dadurch erreicht, daß zwischen Lichtquelle und Gitter zwei hintereinander stehende parallele Spalte eingeschoben werden. Wir verweisen hier besonders auf die ausführlichen Darlegungen des Pioniers auf diesem Gebiet, J. Thibaud***. Ein anderes Verfahren, welches für Messungen von höherer Genauigkeit gewisse Vorteile bietet, wurde von Bäcklin**** angegeben und bei seinen bedeutungsvollen Untersuchungen über die absoluten Werte der Röntgenwellenlängen und der daraus zu ermittelnden Werte der elektrischen Elementarladung benutzt. Bei dieser Methode ist der zweite Spalt gegen eine vor das Gitter in kleinem Abstand aufgestellte Schneide (wie sie seinerseits von Seemann in der Kristallgitterspektroskopie eingeführt wurde) ausgetauscht.

---

* T. H. Osgood, Phys. Rev. **30**, 567, 1929.
** A. Ericson und B. Edlén, ZS. f. Phys. **59**, 656, 1930.
*** J. Thibaud, Journ. de phys. (6) **5**, 13, 447, 1927; Phys. ZS. **29**, 241, 1928.
**** E. Bäcklin, Dissertation Upsala 1928.

Bei den hier zu besprechenden Untersuchungen wird ein drittes Verfahren zur Strahlendefinition benutzt, indem nämlich das Gitter selbst durch seine geringe Breite als zweiter Spalt dient. Die Gitter, welche für diese Zwecke im hiesigen Laboratorium hergestellt worden sind, haben eine geteilte Fläche von nur 1 bis 3 mm mit einer Strichlänge von etwa 15 mm. Durch diese Anordnung gewinnt man den Vorteil, daß die Lage der Gitterteilung, welche die Spektrallinien erzeugt, genau festgelegt ist und so die für die Wellenlängenbestimmung nötigen Daten mit der erwünschten Genauigkeit ermittelt werden können.

Die Herstellung der Gitter. Da bei der Plangittermethode m. streifender Inzidenz der ultraweichen Röntgenstrahlung nur ganz kleine Gitterflächen in Frage kommen und gerade bei der zuletzt angegebenen Methode die Gitterfläche selbst die Strahlbreite festlegen soll, so war es bei der Konstruktion der Gitterteilmaschine nur nötig, mit einer verhältnismäßig kleinen Gesamtverschiebung der zu teilenden Platte zu rechnen. Die bis jetzt ausgeführten Gitterteilungen hatten Gesamtbreiten von nur 1 bis 3 mm. Unter den angegebenen Umständen wurde die Maschine nach folgenden Grundsätzen gebaut. Die schrittweise erfolgende Verschiebung der zu teilenden Platte wird durch einen ungleicharmigen, genau gelagerten Hebel bewirkt, an dessen längerem Arm eine Präzisionsschraube angreift. Bei einem Verhältnis der Armlängen von 1 : 25 werden dann auch die Schraubenfehler in demselben Maße vermindert. Eine Prüfung der Schraube zeigte, daß die Fehler in dieser von der Größenordnung 0,0001 mm sind, so daß die entsprechenden Gitterteilfehler etwa 0,000004 mm betragen dürften.

Ohne näher auf die Konstruktion der Gitterteilmaschine einzugehen, sei hier eine Photographie derselben gegeben. Der Bau der Maschine wurde in verdienstvoller Weise von Mechaniker Ivar Lindell in der Instrumentenwerkstatt des Laboratoriums ausgeführt.

Wie aus den angegebenen Bedingungen für die schrittweise erfolgende Bewegung der zu teilenden Platte erhellt, werden die periodischen Fehler der Schraube nicht nur im Verhältnis 1 : 25 heruntergedrückt, es werden auch bei Teilung eines Millimeters des Gitters in diesem Falle 50 Perioden auf die wirksame Gitterfläche fallen. Wie aus der nachfolgenden Mitteilung von S. Fagerberg hervorgeht, ist diese hohe Zahl vorteilhaft zur Eliminierung von Gitterfehlern, die leicht zu Fehlschlüssen führen können.

Eine besondere Justierung des Bewegungsmechanismus war nötig, um eine konstante Übersetzungszahl (etwa 1 : 25) zu gewährleisten. Eine

geringe fortschreitende Änderung dieser Zahl zeigt sich bei Prüfung der Gitter darin, daß sie fokale Eigenschaften haben. Solche Fehler sind ja in der Gittertechnik seit langem bekannt. Fagerberg, der bei der Prüfung und Justierung der Teilmaschine behilflich war, verdanken wir ein bequemes und genaues Verfahren, nach welchem mit Hilfe der Messung der Fokalität der Prüfgitter die oben erwähnte Justierung der Hebelvorrichtung ermittelt wird.

Von ebenso großer Wichtigkeit, wie die Fortbewegung des Gitters während der Teilung genau schrittweise erfolgen muß, ist das Ritzverfahren.

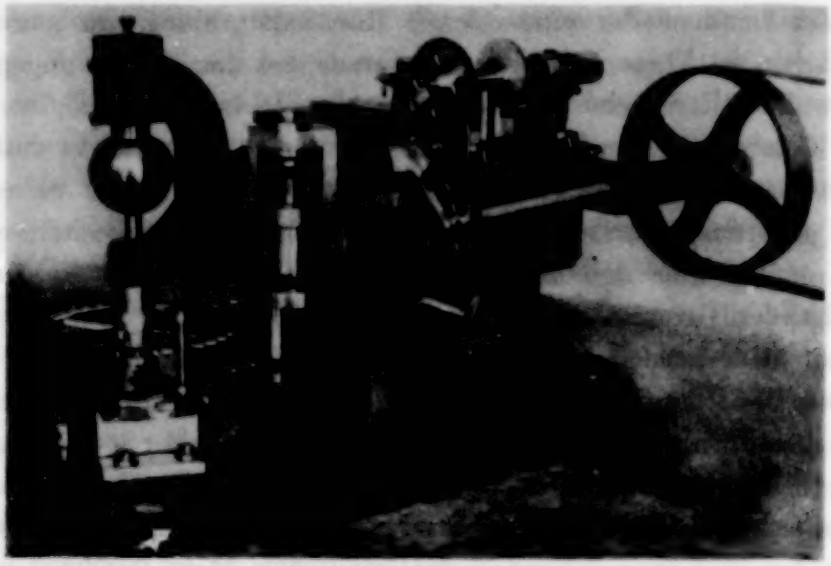


Fig. 1. Gitterteilmaschine.

Besonders dürfte dies hier der Fall sein, wo erstens mit streifender Inzidenz gearbeitet wird und zweitens die zu untersuchenden Wellenlängen nur $^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$ der Linienabstände betragen.

Besondere Sorgfalt wurde deswegen dem Bau der Teilvorrichtung gewidmet. Eine ausführliche mikrophotographische Untersuchung von Gittern verschiedener Herkunft — Erzeugnisse von sämtlich sehr bekannten Herstellern, mit Ausnahme des Mount Wilson-Laboratoriums, lagen vor — gab einige wertvolle Hinweise. Bei allen war am Anfang der Striche eine große Vertiefung, die durch das Niederfallen des Diamanten entstanden ist. Fig. 2 zeigt ein Beispiel davon. In diesem Falle ist die Breite der Vertiefung etwa 20mal so groß als die Breite der Gitterstriche. Es ist klar, daß dies eine gefährliche Überlastung der empfindlichen Diamantspitze bedeutet. Bei unserer Maschine ist es gelungen, dieses Gefahrenmoment für die Diamantspitze ganz zu eliminieren, wie aus Fig. 3 zu ersehen ist. Die

Fig. 2. Glasgitter (fremder Herkunft); 570 Str./mm. Anfang der Striche. Vergr. 700 mal.

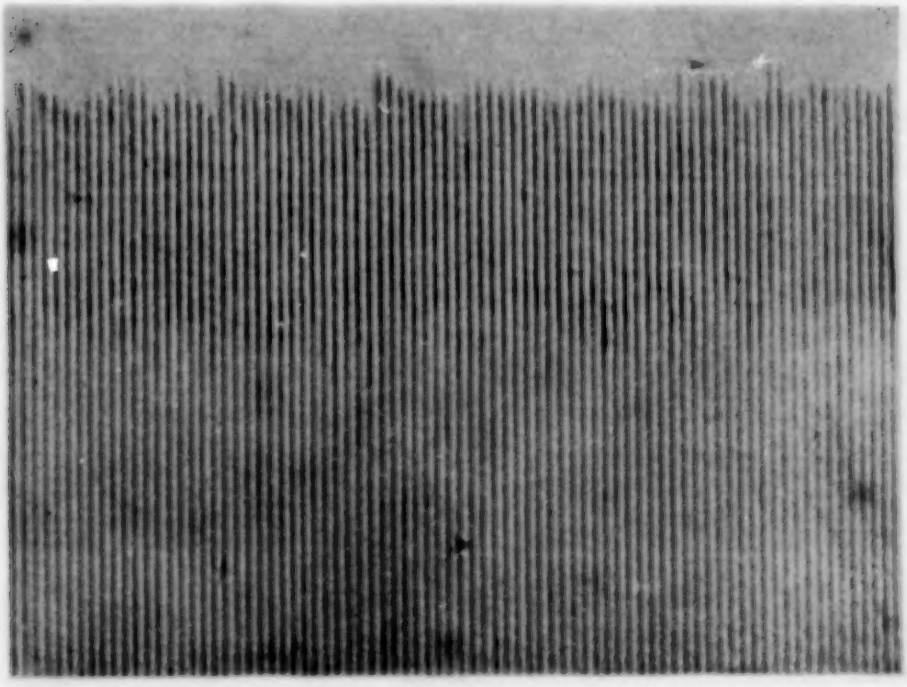


Fig. 3. Glasgitter, Upsala Nr. 26; 600 Str./mm. Anfang der Striche. Vergr. 700 mal.

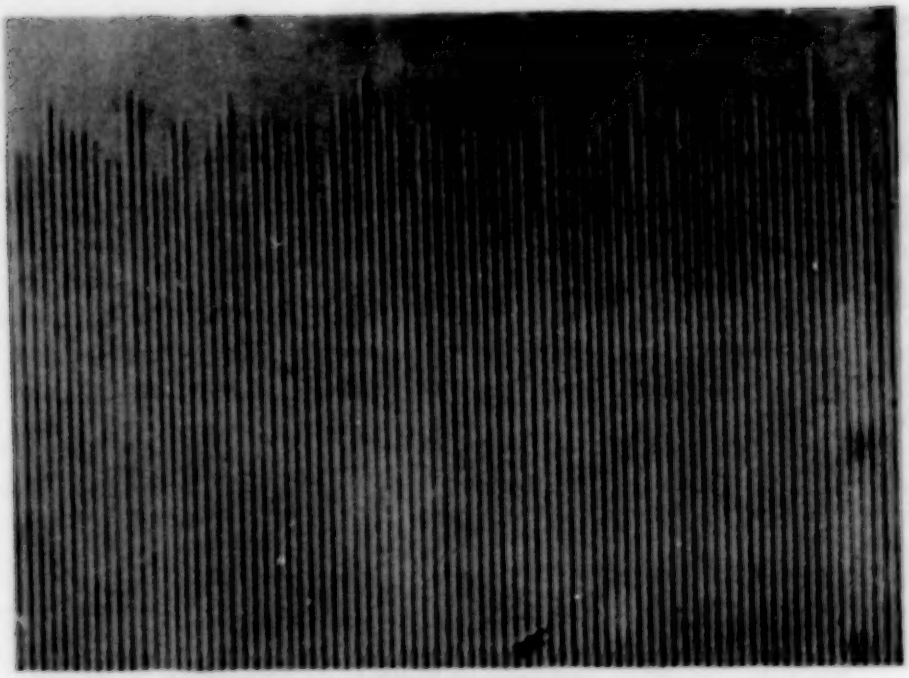


Fig. 4. Glasgitter, Upsala Nr. 26; 600 Str./mm. Ende der Striche. Vergr. 700 mal.

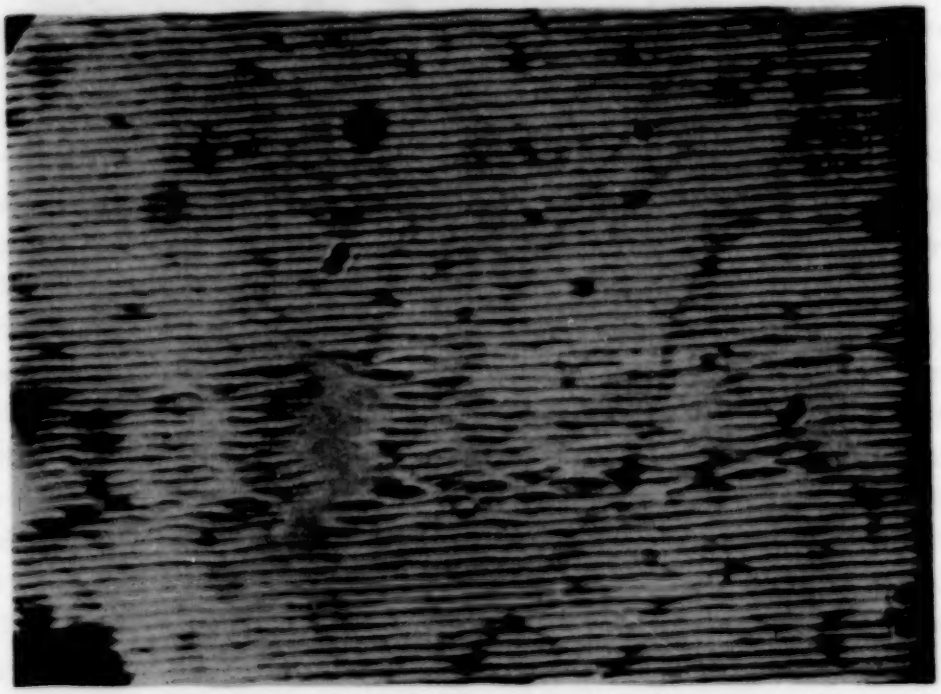


Fig. 5. Konkavgitter aus Spiegelmetall (fremder Herkunft), 570 Str./mm. Vergr. 700 mal.

Gitterstriche beginnen ganz sanft und haben am Anfang dasselbe Aussehen wie am Ende (s. Fig. 4).

Ferner zeigten die Mikrophotographien, daß bei den vorhandenen Gittern härtere oder fehlerhafte Stellen am Gitterspiegel eine starke Störung der Linien verursachen. Solche Fehler sind oft sehr reichlich vorhanden und müssen gewiß die Leistungsfähigkeit der Gitter wesentlich herabsetzen. Ein Beispiel ist in Fig. 5 gegeben. In diesem Zusammenhang verweisen wir auf die sehr lehrreichen Mikrophotogramme, welche Glaser* veröffentlicht hat. Aus diesen Photogrammen erhält man einen sehr guten Eindruck von der wahren Struktur der üblichen Gitter, der von den allgemeinen Vorstellungen stark abweichen dürfte.

Aus den angegebenen Gründen haben wir die mit unserer Teilmaschine geritzten Gitter besonders an solchen Stellen untersucht, wo Fehler in der Spiegelfläche vorhanden waren. Die große Mehrzahl unserer Gitter ist auf Glas geteilt. Wir haben dann besonders Stellen mit Poren und mit noch anhaftenden kleinen Körnern vom Schleifmittel im Metallmikroskop beobachtet. In keinem Falle wurde aber eine merkbare Störung der Linien gefunden. Zwei — nicht ausgewählte Beispiele von Mikrophotogrammen der neuen Gitter sind in Fig. 6 und 7 wiedergegeben. Beide haben etwa 600 Striche/Millimeter. Fig. 6 ist ein Glasgitter, während Fig. 7 auf nicht rostendem Stahl hergestellt ist. Bei diesen wie bei unseren sämtlichen Gittern wurde entsprechend ihrem Verwendungszweck mit sehr kleinem Druck des Diamanten (1 bis 3 g) gearbeitet.

Je nach dem Zweck braucht man bei Untersuchungen der ultraweichen Röntgenstrahlung Gitter mit verschiedenen Gitterkonstanten. Es wurde deswegen eine Reihe von Gittern, hauptsächlich auf Glas, hergestellt mit 300 bis 1800 Strichen/Millimeter. Soweit uns bekannt, hatte man bis jetzt keine brauchbaren Gitter mit mehr als 1200 Strichen/Millimeter geritzt. Die Prüfung der neuen Gitter mit 1800 Linien hat gezeigt, daß nach dem hier verwandten Teil- und Ritzverfahren noch bei der genannten hohen Linienzahl fehlerfreie Spektren im ultraweichen Röntgenstrahlengebiet erhalten werden können. In ihrer jetzigen Ausführung ist die Maschine für höhere Linienzahl nicht einstellbar. Es ist aber unsere Absicht, sie in dieser Beziehung abzuändern.

Spektrometer. Bei der Konstruktion des Spektrometers war der leitende Gedanke, ein Instrument zu bauen, bei dem die Gitter bequem und ohne umständliche Neujustierung vertauscht werden konnten. Außer-

* L. C. Glaser, ZS. f. techn. Phys. 7, 31, 1926.

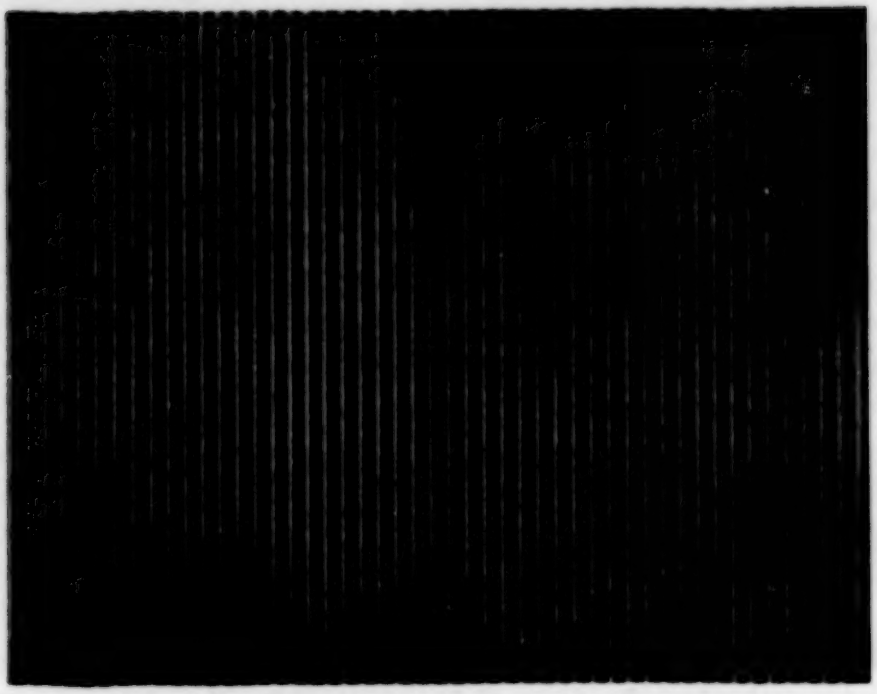


Fig. 6. Glasgitter, Upsala Nr. 45; 600 Str./mm. Vergr. 1100 mal.

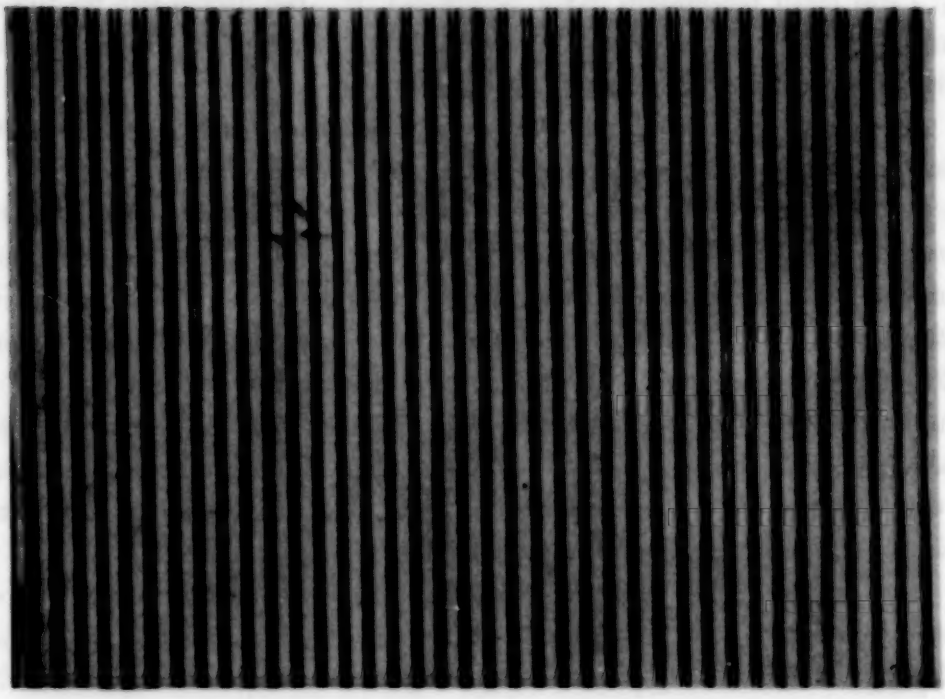


Fig. 7. Gitter aus Stahl, Upsala Nr. 31; 600 Str./mm. Vergr. 1600 mal.

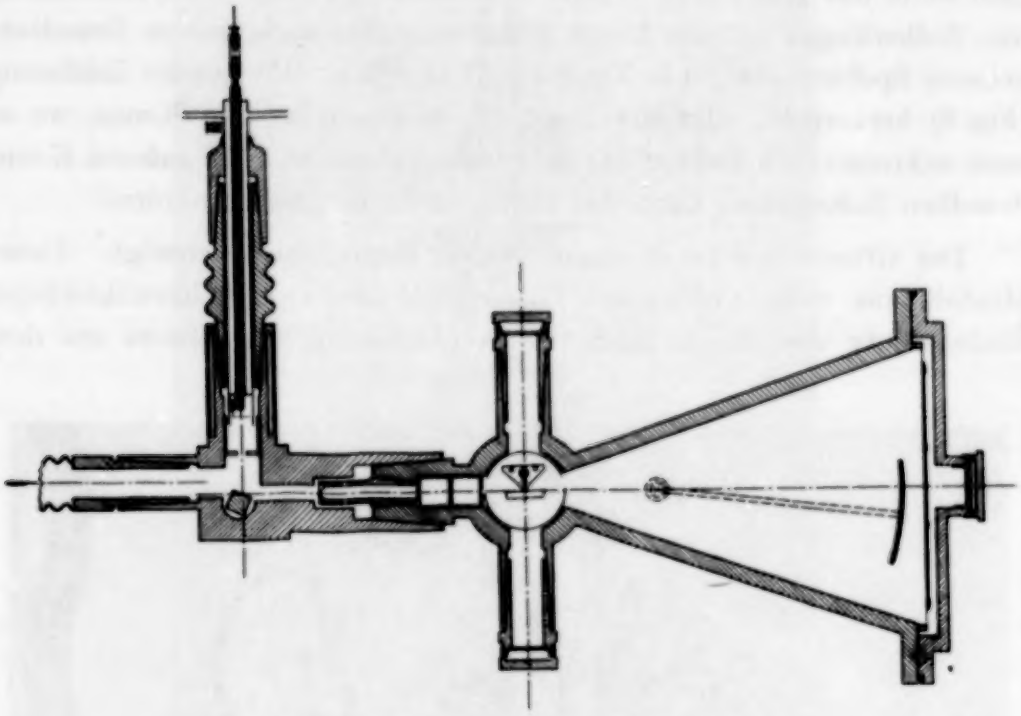


Fig. 8. Vakuum-Plangitter-Spektrometer.

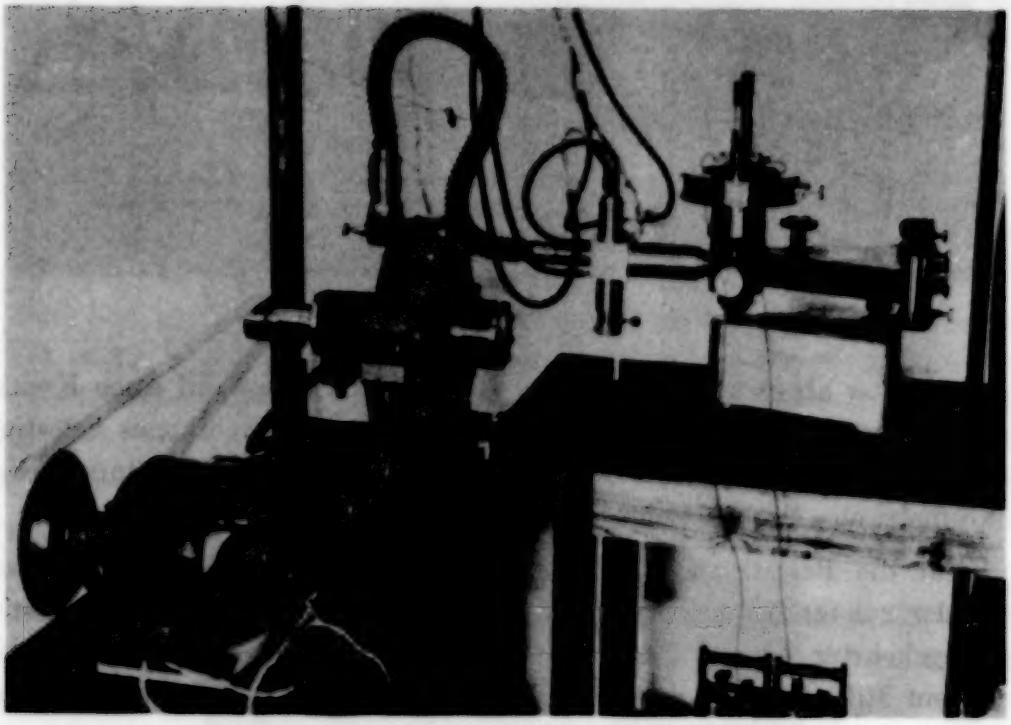


Fig. 9.

dem sollte das Instrument genaue Bestimmungen der für die Berechnung der Wellenlängen nötigen Daten gestatten. Das nach diesem Grundsatz gebaute Spektrometer ist in Fig. 8 bis 12 zu sehen. Wie aus der Zeichnung (Fig. 8) hervorgeht, sitzt der Spalt (S) in einem inneren Konus, wo er auch mikrometrisch drehbar um die Strahlrichtung ist. Am äußeren Konus desselben Rohrstutzen kann das Röntgenrohr aufgesetzt werden.

Der Gitterhalter ist in einem großen Mantelkonus befestigt. Dieser Mantelkonus, welcher neben dem Gitterhalter auch zwei Ablesemikroskope, Skalenschutz usw. trägt, kann für die Justierung des Gitters aus dem

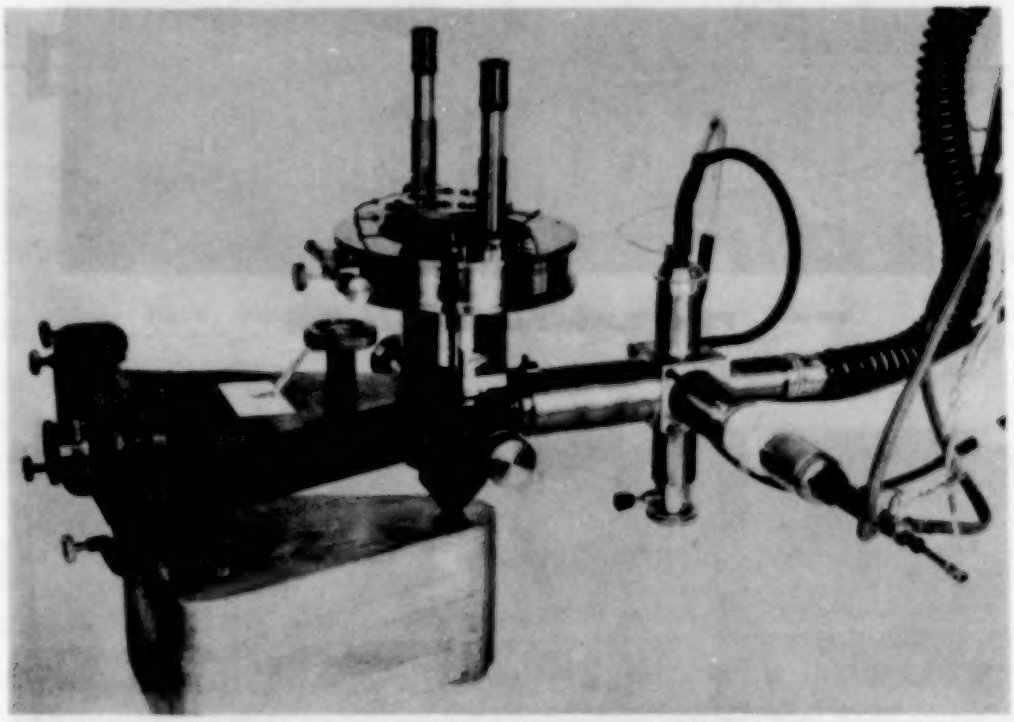


Fig. 10. Vakuum-Plangitter-Spektrometer.

Spektrometer abgenommen werden. Der Gitterhalter ist auf einen Kreuztisch montiert, der seinerseits an einem geschliffenen Stahlkonus befestigt ist. An diesem Stahlkonus ist dann weiter eine gute Kreisteilung sowie mikrometrische Drehvorrichtung angeordnet.

Für die Befestigung und Justierung des Gitters an seinem Halter wird der zuletzt beschriebene Apparatenteil als ganzer abgenommen und in umgekehrter Lage auf ein Holzstativ gesetzt (Fig. 11). Im Bilde ist noch ein Mikroskophalter auf den Mantelkonus aufgesetzt, der zur Zentrierung der Gitterebene dient.

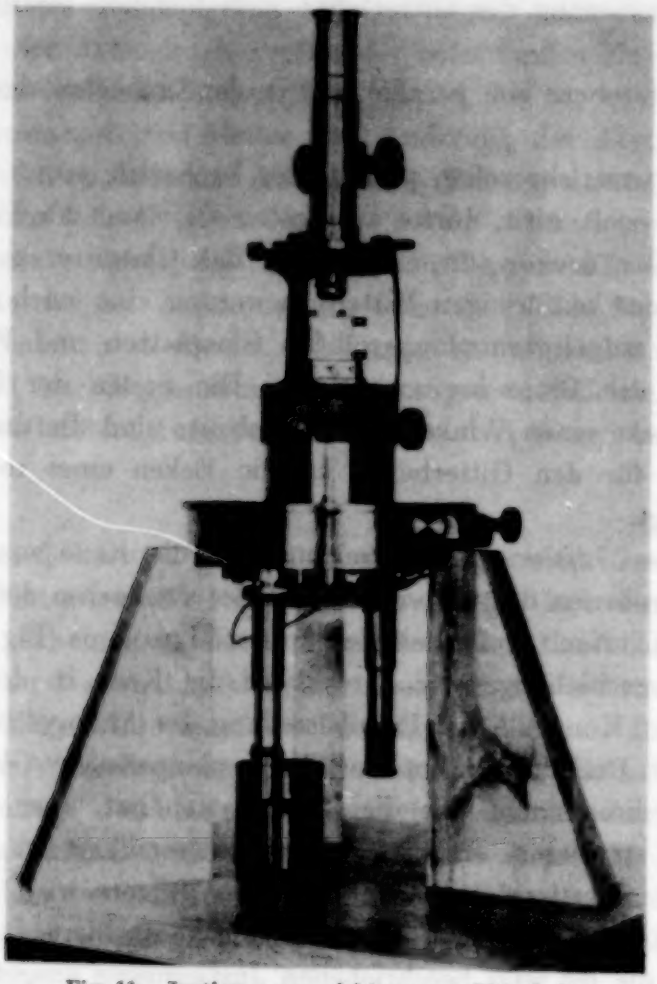


Fig. 11. Justierungsvorrichtung am Gitterhalter.

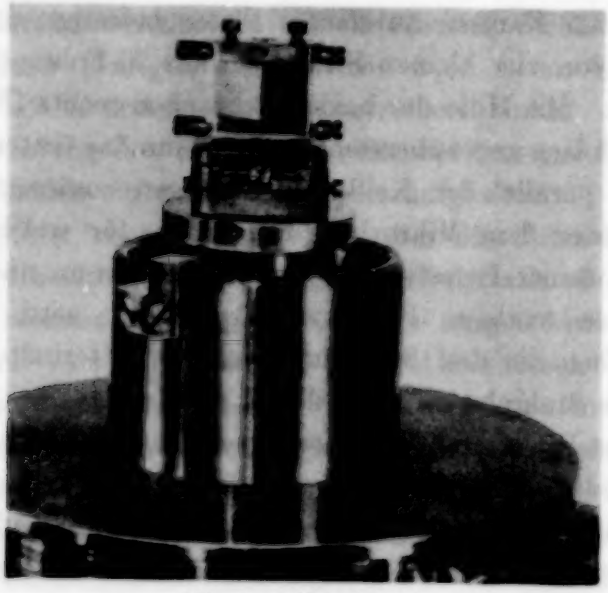


Fig. 12. Gitterhalter.

Bei der Justierung des Gitters hat man folgende Bedingungen einzuhalten:

1. Die Gitterebene soll parallel und in der Drehachse des Stahlkonus liegen.

2. Die Gitterstriche sollen parallel der Drehachse sein.

Wie dies erzielt wird, dürfte am besten an Hand der Fig. 12 zu erklären sein. Wir denken uns dazu zuerst das Glasgitter entfernt. Die beiden Seiten des keilförmigen Mittelteils werden eine nach der anderen mit Hilfe von aufgelegten planparallelen Glasplatten und Fernrohr mit Skale parallel der Drehachse eingestellt. Die Seiten der Keile bilden zu diesem Zwecke einen Winkel von 90°; ebenso sind die drei vertikalen Stellschrauben für den Gitterhalter an die Ecken eines rechtwinkligen Dreiecks verlegt.

Durch diese Justierung ist erreicht, daß die Keile sowie auch die kleinen Auflageebenen des Gitters parallel der Drehachse des Stahlkonus eingestellt sind. Nach Aufsetzen des Justiermikroskops (Fig. 11) werden dann durch Verschiebungen am Kreuztisch die Keile in der Drehachse eingestellt. Zur Kontrolle der Parallelstellung der Auflageflächen für das Gitter mit der Drehachse dient noch eine planparallele Glasplatte, die dieselben Querdimensionen wie die Gitterplatten hat, aber etwa 15 mm höher ist und an diesem emporragenden Teil versilbert ist. Nach Befestigung dieser Justierplatte am Platze des Gitters wird die richtige Justierung wie oben mit Fernrohr und Skale kontrolliert.

Nachdem die bis jetzt beschriebenen Justierungen ausgeführt worden sind, wird das Gitter (von Standarddimensionen $5 \times 25 \times 25$ mm^3, mit zwei abgeschrägten Kanten) an seinem Platze befestigt, und zwar unter Zwischenlegung von vier kleinen Stückchen aus Al-Folie oder Papier von geeigneter Dicke. Mit Hilfe der beiden Schrauben rechts (Fig. 12), welche zwei federnden Bolzen gegenüberstehen, wird dann das Gitter so eingestellt, daß die Striche parallel der Keilkante zu liegen kommen. Diese Einstellung wird unter dem Mikroskop ausgeführt, für welche Zwecke der Gitterhalter aus seiner Befestigung gelöst werden kann und dann wieder genau an seinen vorigen Platz zurückgebracht wird. Damit dies gesichert ist, ruhen die drei Stellschrauben der Gitterhalter auf drei gehärteten kleinen Stahlplatten, von denen eine ein rundes Loch hat, die zweite eine kleine Rinne und die dritte eben poliert ist. Die Befestigungsschraube mit Feder ist in die Mitte der Gitterhalter verlegt.

Nachdem diese Justierungen ausgeführt sind, liegt das Gitter mit seinem Striche parallel der Drehachse, aber so weit entfernt von dieser,

wie die Dicke der zwischengelegten Folien beträgt. Mit Hilfe des Zentriermikroskops wird dann durch Drehen der betreffenden Kreuztischschraube das Gitter in die Drehachse verlegt.

Beim Austausch von Gitter und Änderung des Abstandes Gitter—Keilkante hat man dann nur den späteren Teil der Justierung zu wiederholen, was sehr schnell erledigt wird.

Es sei hier bemerkt, daß der Keil den doppelten Zweck hat: erstens als Hilfsmittel bei der Justierung, zweitens als Blende für Streustrahlung bei den Aufnahmen zu dienen. Dagegen hat er nicht den Zweck, als zweiter Spalt zur Begrenzung der sozusagen nützlichen Strahlung zu dienen. Diese letztere Aufgabe kommt, wie oben gesagt, der Gitterteilung selbst zu.

Nachdem das Gitter so justiert worden ist, wird dieser Apparateteil an seinem Platze auf das Spektrometer gesetzt und dann gedreht, bis der seitliche Anschlag an der äußeren Seite des Mantelkonus gegen den entsprechenden festen Anschlag am Spektrometer anliegt. Über diese beiden Anschläge wird eine Schraubzwinge geklemmt. In solcher Weise wird also die Winkellage des Gitterhalters ein für allemal festgelegt, so daß die „Nullage", d. h. der Winkelwert der Kreisteilung, welche dem Strahleneinfallswinkel Null gegen das Gitter entspricht, immer derselbe wird. Nachdem die Stahlspalte (S) durch optische Methoden parallel dem Gitter einjustiert worden ist, wird durch einige Probeaufnahmen die Nullage bestimmt.

Außer den genannten Justierungen des Spektrometers wurde dann noch der Plattenhalter senkrecht zur einfallenden Strahlrichtung justiert. Dies wurde durch Einlegen eines ebenen Spiegels an Stelle der photographischen Platten erzielt, wobei kontrolliert wurde, daß die zurückgespiegelte Strahlung den Spalt traf. Hierbei war am Gitterhalter statt Gitter und Schneide ein zentrierter Spalt aufgesetzt.

Es mögen hier noch einige Worte über die Methode der Vakuumdichtung des Kassettendeckels gesagt werden, weil dies Verfahren im hiesigen Laboratorium seit längerer Zeit eine ausgedehnte Anwendung gefunden und sich vorzüglich bewährt hat. Am äußeren Teil des Deckels (s. Fig. 8) ist eine Rille ausgefräst, in die ein massiver Gummiring eingelegt ist. Die Anlagefläche des Deckels ist auf die entsprechende Fläche des Spektrometers gut aufgeschliffen. Beim Evakuieren wird der Gummiring so weit zusammengepreßt, daß die eingeschliffenen Flächen (ohne irgendwelches Dichtungsfett) in Kontakt miteinander kommen. Der Gummiring

hat dann den Zweck, sozusagen ein hohes Vorvakuum an seiner Innenseite aufrecht zu erhalten. Bei diesem Vakuum ist die Diffusionsgeschwindigkeit durch die kapillare Schicht zwischen den geschliffenen Metallflächen verschwindend klein, und das hält dann auch die von dem Gummiring abgegebenen Dämpfe vom Hochvakuumraum fern.

Das Röntgenrohr war von dem üblichen, im hiesigen Laboratorium jetzt verwendeten Typus. Der Isolator besteht hier aus einem Porzellanrohr mit Rillen, das etwa 40 kV Überschlagsspannung standhält. Die Isolatoren sind an beiden Enden zu einem Standardkonus geschliffen, und zwar so, daß diese konaxial sind. Gegenüber den früher verwendeten Glasschliffen haben sie den Vorteil, daß hier ohne weiteres die aufgesetzten Teile zentriert sind, daß eine Pizeinkittung wegfällt, daß sie leichter gereinigt werden können, und endlich ihre weit größere Haltbarkeit.

Beim Betrieb des Rohres befand sich der Glühdraht (meistens ein Wolframdraht) auf einer Spannung von höchstens 5000 Volt, während die Antikathode geerdet war. Die letztere war wie üblich mit vier Antikathodenflächen versehen. Die Flächen wurden vertikal gestellt mit einem kleinen Winkel (5 bis 20°) zwischen der ausgehenden Strahlrichtung und der Antikathodenfläche. Evakuiert wurden Spektrometer und Rohr von der Rohrseite aus mit Hilfe einer Scheibenmolekularpumpe, die in ein paar Minuten betriebssicheres Hochvakuum erzeugt. Zum Abblenden direkter und gespiegelter Strahlung diente eine von außen drehbare Blende aus Metall (s. Fig. 8!).

Prüfung der Gitter. Von den hergestellten Gittern wurde eine Anzahl mit verschiedenen Gitterkonstanten und Strichzahl mit Hilfe der beschriebenen Spektrometer einer Prüfung unterzogen. Besonders war es von Interesse, zu sehen, welche Schärfe bei den Spektrallinien im betreffenden Wellenlängenbereich erzielbar war, und ob einige der bekannten oder anderen Gitterfehler hier zu beobachten waren. Einige mit älteren Gittern gemachte Aufnahmen hatten z. B. eine Aufspaltung von Spektrallinien in gewisse Ordnungen gezeigt, und auch einige Angaben in der Literatur über vermeintliche Feinstrukturen sind wahrscheinlich Fehlern in den benutzten Gittern zuzuschreiben. Bei einigen Versuchen mit neuen Gittern von fremder Herkunft war ferner das theoretische Auflösungsvermögen experimentell gar nicht zu erreichen. Es möge schon jetzt vorausgreifend gesagt werden, daß die Prüfung der neuen Gitter keine Anomalien an ihnen zutage gebracht hat.

Von den ersten 50 Gittern wurden folgende geprüft:

Gitternummer	Gesamte Strichzahl: Breite des Gitters in mm	Gitternummer	Gesamte Strichzahl: Breite des Gitters in mm
13	900/2	44	1800/3
21	600/2	45	1800/3
29	1800/1	46	1800/3
36	900/1	48	900/3
40	600/1	49	900/3
41	1800/3		

Es kommen also hier Gitter mit 300, 600, 900 und 1800 Linien/Millimeter vor, während die Gesamtanzahl der Striche zwischen 600 und 1800 variiert. Nach der üblichen Definition des Auflösungsvermögens

$$\lambda/\Delta\lambda = m \,.\, n,$$

wo n die Gesamtanzahl der Striche angibt und m die Ordnung darstellt, läßt sich also voraussehen, daß z. B. die Kupfer-$L\alpha$- und β-Linien noch mit dem Gitter mit kleinstem Auflösungsvermögen in erster Ordnung separierbar sein sollen, genügend feiner Spalt vorausgesetzt. Für Cu $L\alpha$ und $L\beta$ hat man nämlich nach den Kristallmessungen

$$\begin{aligned} \text{Cu}\, L\alpha \;.\;.\;.\;.\;.\; &\; 13{,}31\,\text{Å}, \\ L\beta \;.\;.\;.\;.\;.\; &\; 13{,}03\,\text{Å}, \\ \Delta\lambda \;.\;.\;.\;.\;.\; &\; 0{,}28\,\text{Å}, \end{aligned}$$

was ein Auflösungsvermögen von $\lambda/\Delta\lambda = 47$ erfordert. Die kleine lineare Dispersion zusammen mit der verhältnismäßig großen Linienbreite (da hier eine Abbildung des Spaltes nicht vorliegt) macht aber ein höheres Auflösungsvermögen erforderlich. Die drei Spektrogramme (Fig. 13 bis 15)* sind in dieser Beziehung sehr einleuchtend. Sie sind mit Gitter mit bzw. 300, 600 und 1800 Linien/Millimeter aufgenommen und zeigen alle die Cu $L\alpha$- und $L\beta$-Linien. Die Spaltweiten waren in sämtlichen Fällen dieselben, etwa 0,01 mm. Die der Gitterfläche äquivalente zweite Spaltweite war aber bei den ersten Gittern am größten. Besonderes Interesse dürfte das letzte Spektrogramm beanspruchen können, weil dies wohl die erste Reproduktion einer Gitteraufnahme mit der hohen Linienzahl wie 1800/mm darstellt. Wie ersichtlich, sind die Spektrallinien tadellos.

Die Kupfer-L-Reihe ist ja noch mit gewöhnlichen Kristallgittern registrier- und meßbar. Etwa hier liegt auch die Grenze, die den Kristallgittern als Hilfsmittel für spektroskopische Zwecke gesetzt ist. Bei noch etwas kürzeren Wellenlängen sind dagegen die Kristallgitter den geritzten

* Die auf sämtlichen Spektrogrammen angegebenen Wellenlängenwerte sind aus International Critical Tables Vol. VI, 1929, entnommen.

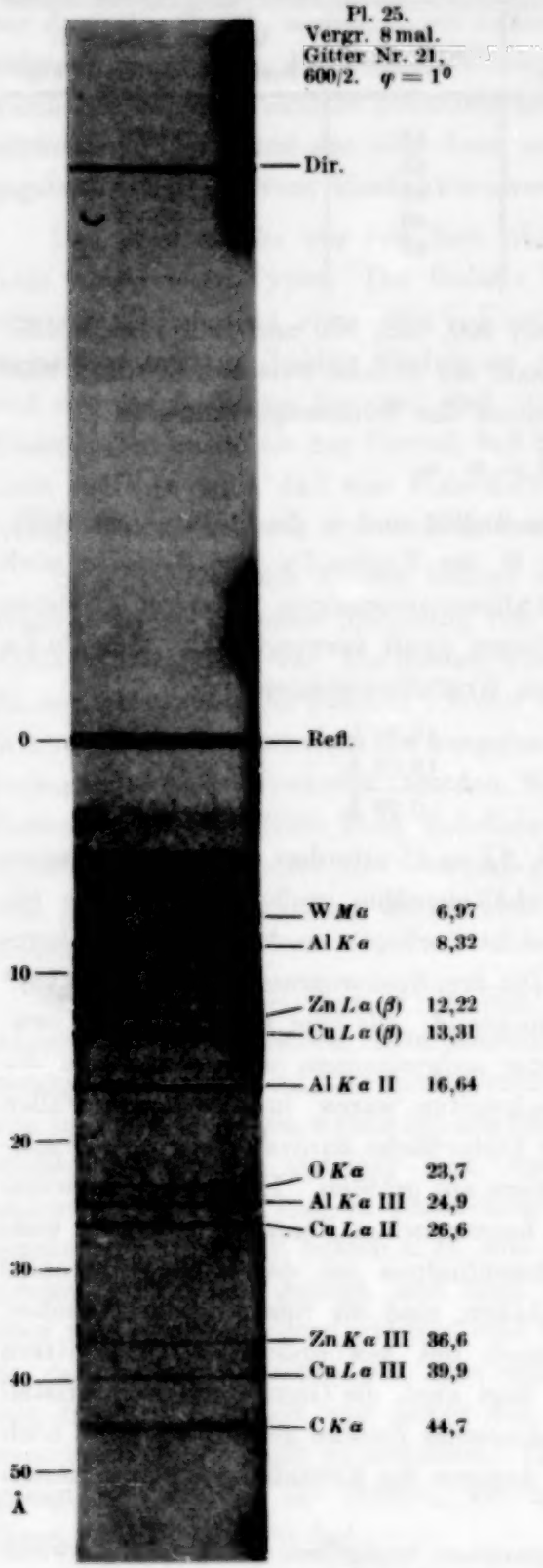

Pl. 25.
Vergr. 8 mal.
Gitter Nr. 21,
600/2. φ = 1°
Dir.
0
Refl.
W Mα 6,97
Al Kα 8,32
10
Zn Lα (β) 12,22
Cu Lα (β) 13,31
Al Kα II 16,64
20
O Kα 23,7
Al Kα III 24,9
Cu Lα II 26,6
30
Zn Kα III 36,6
40
Cu Lα III 39,9
C Kα 44,7
50
Å

Fig. 13.

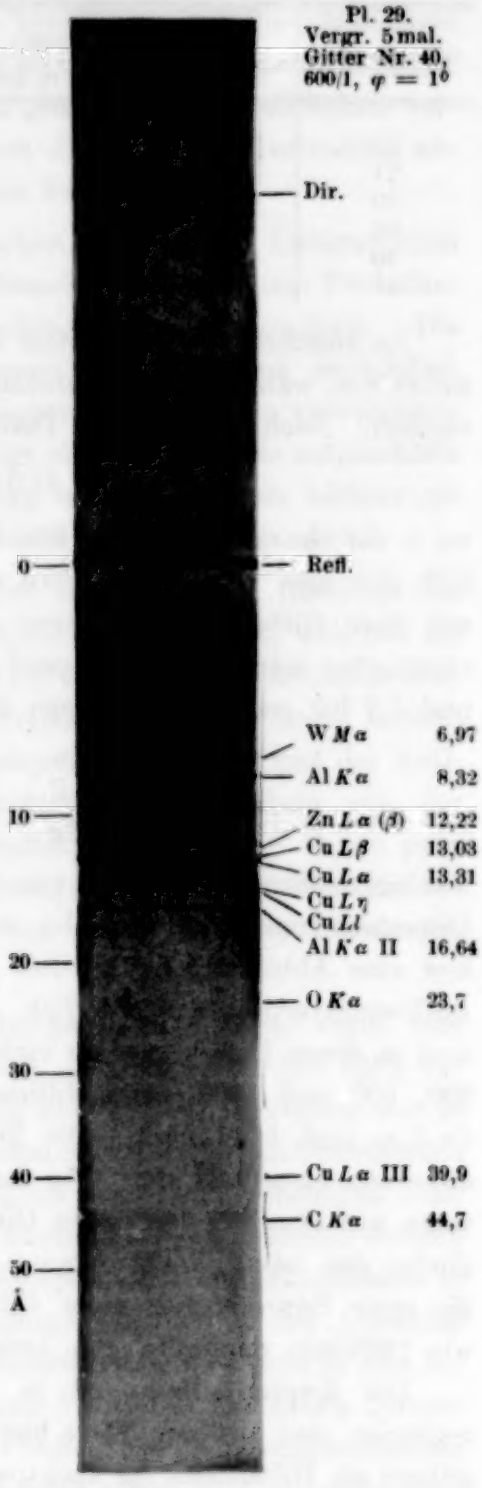

Pl. 29.
Vergr. 5 mal.
Gitter Nr. 40,
600/1, φ = 1°
Dir.
0
Refl.
W Mα 6,97
Al Kα 8,32
10
Zn Lα (β) 12,22
Cu Lβ 13,03
Cu Lα 13,31
Cu Lγ
Cu Ll
Al Kα II 16,64
20
O Kα 23,7
30
40
Cu Lα III 39,9
C Kα 44,7
50
Å

Fig. 14.

Pl. 95. Vergr. 5 mal.
Gitter Nr. 29, 1800/1. $\varphi = 1^0$.

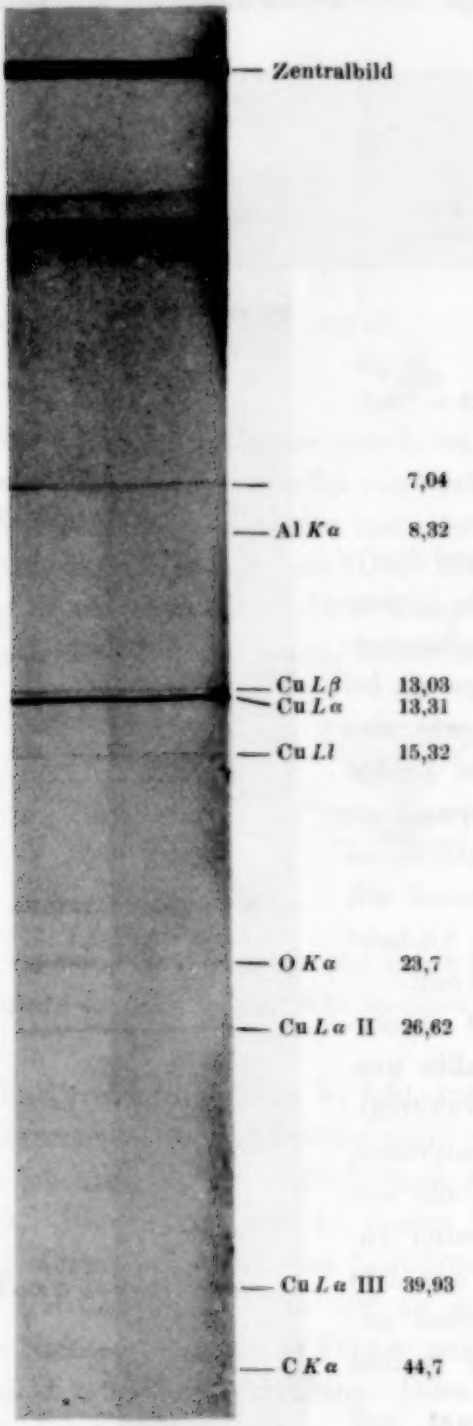


Fig. 15.

Pl. 98. Vergr. 5 mal.
Gitter Nr. 29, 1800/1. $\varphi = 0{,}5^0$.

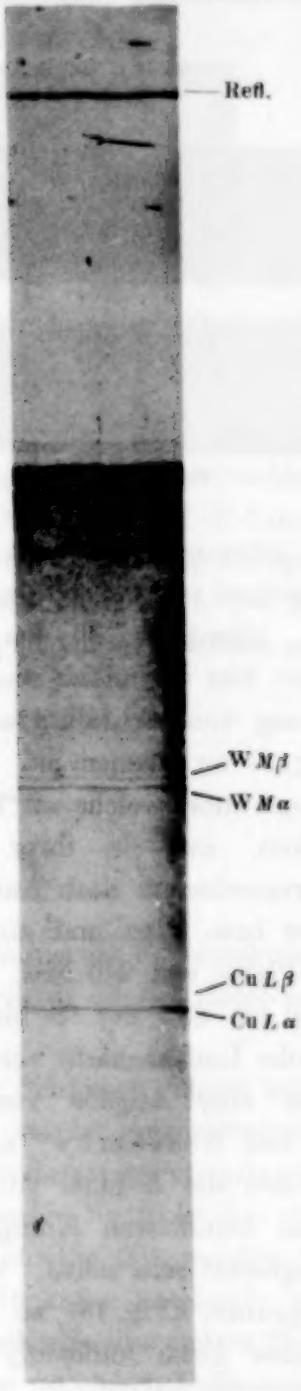


Fig. 16.

Gittern überlegen, wie dies ein Vergleich einiger Aufnahmen der Wolfram-*M*-Reihe zeigt. Ein Spektrogramm der $M\alpha$- und $M\beta$-Linie von Wolfram mit Hilfe der Gitter Nr. 29 (1800/1) ist in Fig. 16 wiedergegeben, und zwar in fünffacher Vergrößerung. Die Linien sind, wie ersichtlich, voll-

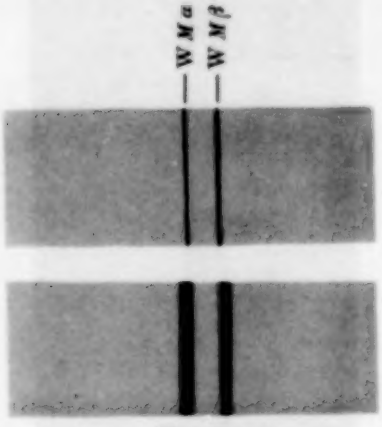


Fig. 17.

ständig getrennt: der Linienabstand dürfte wohl fünfmal so groß sein wie die Linienbreite. Allerdings ist das Auflösungsvermögen hier wesentlich niedriger als bei Benutzung von Kristallgittern, wie dies aus Fig. 17 zu ersehen ist. Die beiden Spektrogramme, welche wir E. Lindberg verdanken, sind in ihrer natürlichen Größe reproduziert nach Aufnahmen mit Glimmer bzw. Gips und einem Abstand Spalt—Platte von 240 bzw. 250 mm.

Die aus den Fig. 13 bis 16 ersichtliche hohe Linienschärfe veranlaßte uns, zunächst eine Angabe von Bazzoni, Faust und Weatherby* nachzuprüfen, nach denen die *K*-Linie von Kohle aus mehreren trennbaren Komponenten zusammengesetzt sein sollte. Wie aus dem Spektrogramm (Fig. 18) zu ersehen ist, findet aber keine Auflösung der breiten

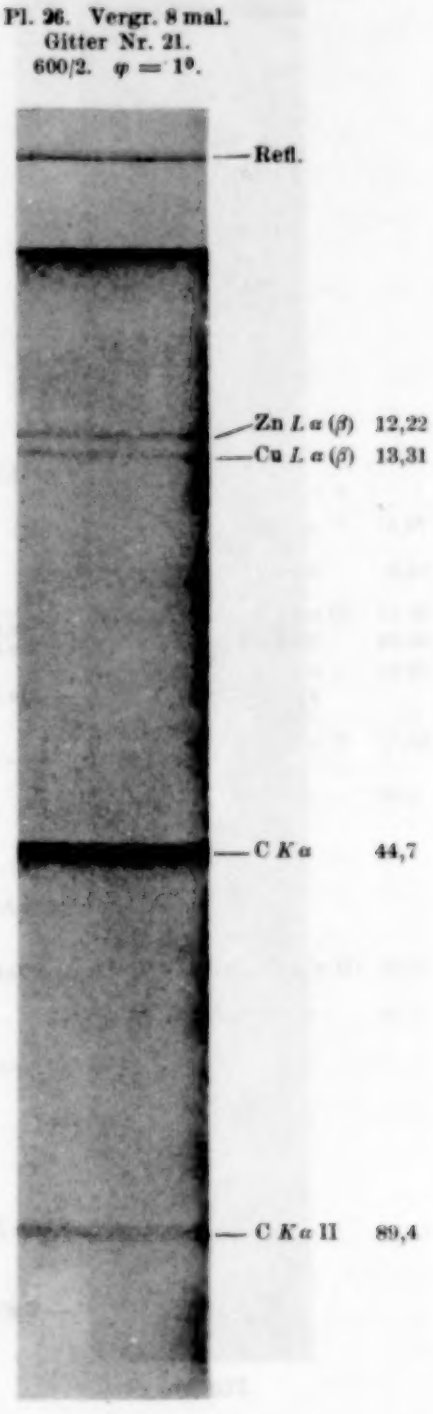


Fig. 18.

* C. B. Bazzoni, L. Y. Faust und B. B. Weatherby, Phys. Rev. **33**, 1101, 1929.

C-K-Linie statt, trotzdem die monochromatische Linienbreite nur ein Bruchteil der registrierten Spektrallinie ist. Wir vermuten daher, daß die von den genannten Autoren gefundene Feinstruktur eine andere Erklärung als die gegebene hat. Es möge hier eine im ersten Augenblick überraschende

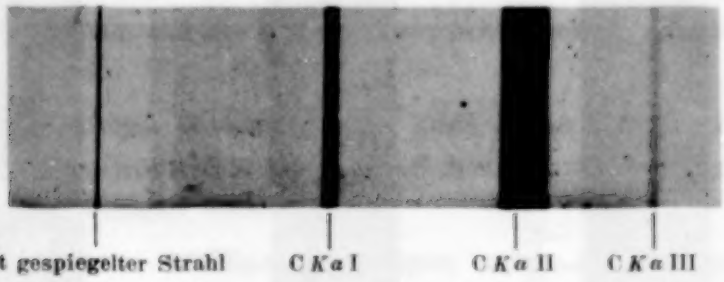


Fig. 19.

Erscheinung erwähnt werden, die gerade bei einigen Aufnahmen des Kohlenspektrums auftrat. In einer Reihe von Spektrogrammen mit verschiedenen Einfallswinkeln zeigte die zweite und vierte Ordnung der C-K-Linie eine eigentümliche regelmäßige Feinstruktur. Ein Beispiel dieser Spektrogramme ist in Fig. 19 wiedergegeben. Diese komplizierten Linien, die bei Al- und Cu-Antikathoden nicht auftraten, befriedigend zu erklären, schien anfangs

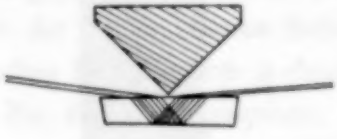


Fig. 20.

schwierig zu sein. Da die erste und dritte Ordnung die Feinstruktur nicht zeigte, konnte die Erklärung nicht in einer Struktur der C-K-Linie gesucht werden.

Da die Erscheinung leicht zu fehlerhaften Schlüssen führen kann, sei sie hier besprochen. Bei Verwendung der mit Graphit eingeriebenen Antikathoden leuchtete der Brennfleck beim Kathodenstrahlenbombardement sehr stark. Die direkt durch die beiden schmalen Spaltblenden gehende Strahlung störte aber nicht; das Lichtbündel A (Fig. 20), welches an der vorderen Glasfläche gebrochen und an der Rückseite gespiegelt ist, hat wegen der Nichtparallelität von Vorder- und Rückseite eine andere Richtung als die direkt reflektierte Strahlung. Diese kam im obigen Falle zufälligerweise auf dieselbe Stelle wie — bei variierenden Einfallswinkeln — die zweite Ordnung der C-K-Linie. Die Feinstruktur, die ja, wie Fig. 19 zeigt,

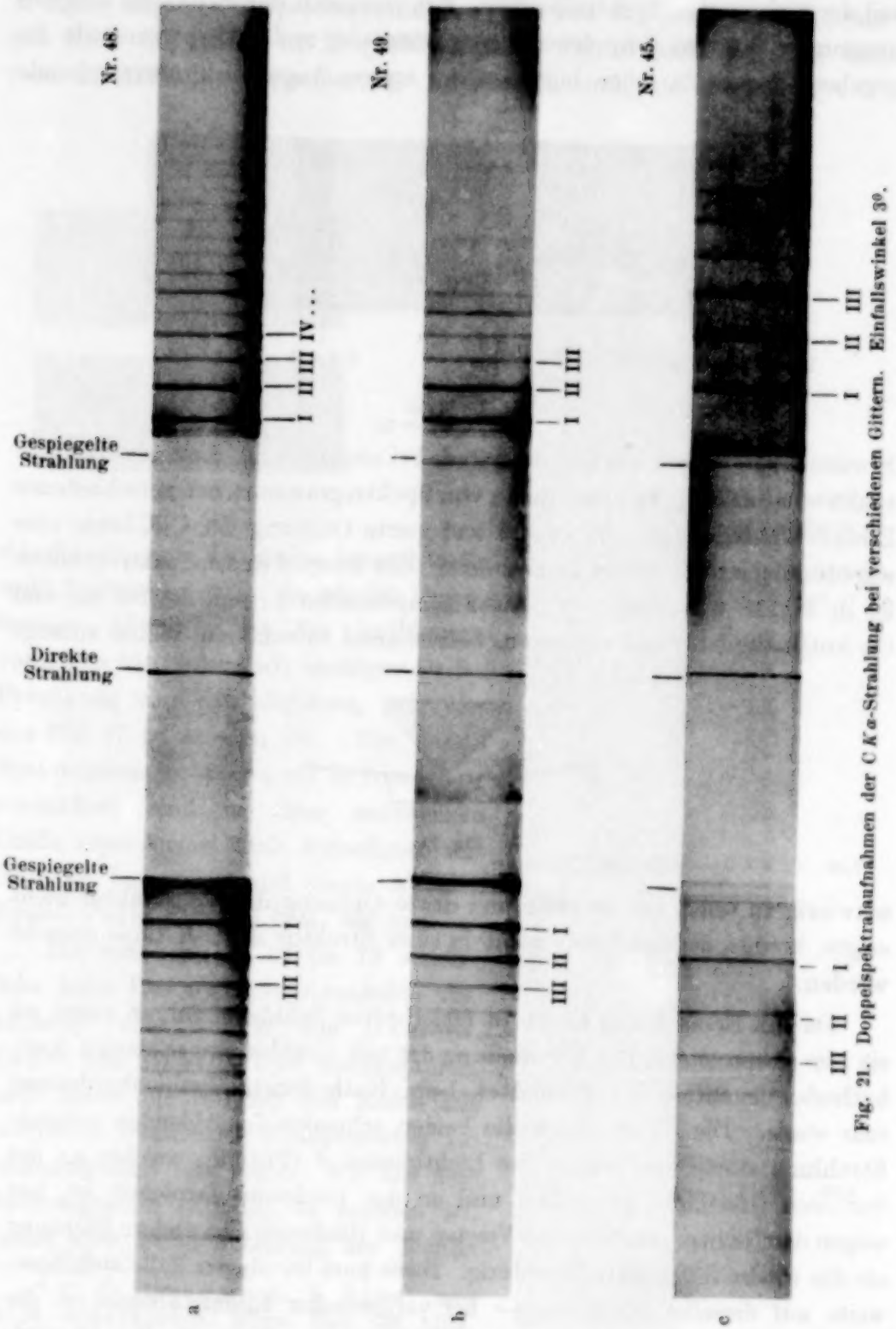


Fig. 21. Doppelspektralaufnahmen der *C Ka*-Strahlung bei verschiedenen Gittern. Einfallswinkel 3°.

sehr regelmäßig ist, entsteht durch Beugung des Lichtes im Spalt. Bei doppelter Spiegelung an der Rückseite der Glasplatte entsteht eine zweite ähnliche Störung bei der vierten Ordnung der C-*K*-Linie.

Nachdem der Grund dieser Störung erkannt war, konnte sie ja sehr leicht entfernt werden. Es wurde entweder die Vorderseite mit dünnen Al-Folien belegt oder auf die Rückseite ein schwarzes Papier mit Kanadabalsam aufgeklebt.

Bei den späteren Gittern wurden statt dieser Glasplatten kleinere Platten von der Größe $5 \times 5 \times 25\ mm^3$ benutzt, wo die genannte Erscheinung ohne weiteres verschwindet.

Von den mehr als 100 Spektrogrammen welche bis jetzt mit den verschiedenen Gittern unter sehr variierten Bedingungen aufgenommen sind, war die Definition der Spektrallinien durchweg befriedigend, d. h. so gut, wie nach den geometrischen Verhältnissen zu erwarten war. Anomalien in den Spektren wurden an keinem Spektrogramm beobachtet, wenn man von der verschiedenen relativen Helligkeit in verschiedenen Ordnungen absieht. Eine solche Variation ist ja auch bei den gewöhnlichen optischen Gitterspektren vorhanden. Wegen der nahezu tangentialen Einfalls- und Ausgangsrichtung der Strahlung ist von vornherein zu erwarten, daß diese Erscheinung hier mehr ausgeprägt sein würde als in den anderen Fällen. Auch zeigen die Spektren der verschiedenen Seiten bisweilen sehr starke Unterschiede. Ein typisches Beispiel von Aufnahmen, die die genannten Phänomene zeigen, ist in Fig. 21 a wiedergegeben. Verwandt wurde hier ein Glasgitter (Kronglas) Nr. 48 mit 300 Strichen/Millimeter unter einem Einfallswinkel von 3°, Expositionsdauer 1 Stunde, mit Graphit an der Antikathode. Es sind 15 bis 20 Ordnungen der C-*K*-Linien zu sehen mit in den höheren Ordnungen sehr variierender Intensität. Auf der linken Seite hebt sich die 18. Ordnung stark hervor. In Fig. 21 b ist eine ganz analoge Doppelaufnahme mit Hilfe eines gleichen Gitters (Nr. 49), das aber auf ein schweres Flintglas geritzt ist, dargestellt. Die Absicht dabei war, zu sehen, welche Glassorte am geeignetsten für diese Gitter sei. Unsere Versuchsergebnisse liefern keine bestimmten Vorzüge der einen oder anderen Sorte. Die weitere Prüfung von Gittern an Metall oder Glas mit Metallniederschlägen ist im Gange.

Ferner zeigt das Doppelspektrogramm (Fig. 21 c) das Resultat bei unsymmetrischen Strichen. Beim Teilen dieses Gitters (Nr. 45, 1800/3) wurde der Diamant so gedreht, daß die Schneide einen Winkel von etwa 5° mit der Strichrichtung bildete. Wie ersichtlich, bekommt man dadurch

ein Gitter, das auf der einen Seite ein wesentlich stärkeres Spektrum liefert als auf der anderen.

In Anschluß an diese Untersuchungen haben wir auch eine Anzahl Probeaufnahmen mit verschiedenen photographischen Platten gemacht. Unter anderem wurde der neue Lauefilm geprüft, ebenso wie Schumannplatten und ölsensibilisierte Platten. Wenigstens im Gebiet 10 bis 50 Å. wurden aber mit den hier für Röntgenzwecke am meisten benutzten Platten Imperial Eclipse, die besten Resultate erzielt.

Upsala, 12. April 1930.

Fokale Eigenschaften der optischen Beugungsgitter und Einfluß der Gitterfehler auf die Meßgenauigkeit im ultraweichen Röntgengebiet bei Verwendung von ebenen Gittern.

Von **Sven Fagerberg** in Upsala.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 14. April 1930.)

Es werden fokale Eigenschaften kleiner ebener Gitter beschrieben und eine einfache Methode für die Messung der den Fokaleigenschaften entsprechenden Variation der Gitterkonstante angegeben. Im Anschluß daran wird der Einfluß verschiedener Typen von Gitterfehlern auf die absolute Meßgenauigkeit im ultraweichen Röntgenstrahlengebiet bei Benutzung von ebenen Gittern untersucht. Die durch periodische Fehler der gewöhnlichen Gitter bedingten Gefahren werden besonders hervorgehoben. Das Beugungsbild für zwei Typen von Fehlern wird berechnet und ein allgemeiner Ausdruck für die Verschiebung des Hauptmaximums in dem einen dieser Fälle angegeben. Ausgehend von diesen Erörterungen wird diskutiert, wie die Gitterfehler zu eliminieren sind. Die Vorteile eines neuen von M. Siegbahn hergestellten Gittertypus werden angegeben.

A. Fokale Eigenschaften.

Bei der optischen Untersuchung der ersten ebenen Gitter, die anläßlich der Prüfung der neuen Siegbahnschen Gitterteilmaschine* hergestellt wurden, ergab sich, daß diese Gitter gewisse schädliche Fokaleigenschaften hatten. Wenn ein derartiges Gitter wie gebräuchlich in einem optischen Spektrometer angeordnet wird, wo Kollimator und Fernrohr auf unendlichen Abstand eingestellt sind, findet man, daß sich der Brennpunkt der Spektren auf der einen Seite des direkt reflektierten Strahls vor und auf der anderen Seite hinter der Brennebene der Fernrohrlinse befindet, während er bei einem fehlerfreien Gitter in dieser Ebene liegen müßte. Man findet außerdem, daß die Fokalabweichung für Spektren verschiedener Ordnung verschieden ist und bei Drehung des Gitters um 180^0 in seiner eigenen Ebene ihr Vorzeichen ändert.

Die am nächsten liegende Erklärung dieser Erscheinung ist die, daß die Gitterkonstante dem Gitter entlang systematisch zu- oder abnimmt. Wir nehmen an, daß gegen das Gitter AB (Fig. 1) ein paralleles Strahlenbüschel einfällt, das mit der Gitternormalen den Winkel φ bildet. Der Ritzenabstand im Punkte A sei d_1, im Punkte B d_2. Wir betrachten eine Spektrallinie von der Wellenlänge λ (im Spektrum k-ter Ordnung), deren

* Siehe die vorstehende Veröffentlichung von M. Siegbahn und T. Magnusson.

Beugungswinkel mit der Normalen in A Θ_1, in B Θ_2 ist. Man hat nach der Gitterformel im Punkte A:

$$k\lambda = d_1(\sin\varphi - \sin\Theta_1),$$

im Punkte B:

$$k\lambda = d_2(\sin\varphi - \sin\Theta_2).$$

Daraus folgt (s. Fig. 1):

$$\frac{d_2}{d_1} = \frac{\sin\varphi - \sin\Theta_1}{\sin\varphi - \sin\Theta_2} = 1 + \frac{\gamma\cos\Theta}{\sin\varphi - \sin\Theta} = 1 + \frac{l\cos^2\Theta}{r(\sin\varphi - \sin\Theta)}. \quad (1)$$

Die beiden gebeugten Strahlen von A und B schneiden sich also in einem Punkte C im Abstand r vom Gitter. Damit die obige Ableitung richtig ist, muß man voraussetzen, daß r im Verhältnis zur Länge l des Gitters groß ist. Wenn nun die Gitterkonstante längs des Gitters linear variiert, schneiden sich in erster Annäherung alle Strahlen vom Gitter (für die betreffende Spektrallinie) im Punkte C, d. h. das Gitter erhält fokale Eigenschaften und r kann als der „Fokalabstand" des Gitters für den Einfallswinkel φ und den Beugungswinkel Θ bezeichnet werden. Die fokalen Eigenschaften von Gittern sind schon von Cornu* behandelt worden. Er ist dabei von viel allgemeineren Voraussetzungen ausgegangen (schwache Krümmung der Gitterebene, endlicher Abstand der Lichtquelle usw.). Wenn man die für die obige Ableitung geltenden Voraussetzungen in Cornus Formeln einführt, gelangt man jedoch zu demselben Ausdruck wie oben.

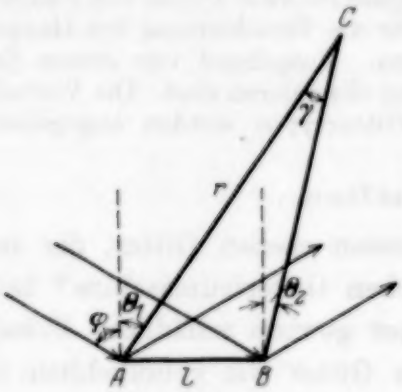


Fig. 1.

Um die Gitterteilmaschine richtig justieren zu können, muß das Verhältnis d_2/d_1 bestimmt werden. Dies läßt sich folgenderweise bequem ausführen. Das Spektrometer wird wie gebräuchlich justiert. Unmittelbar vor der Fernrohrlinse wird eine Hilfslinse von geeigneter Stärke angebracht, derart, daß das Bild einer gewissen Spektrallinie scharf erscheint, d. h. derart, daß das Bild in die Brennebene der Fernrohrlinse fällt. Wenn die Stärke der Hilfslinse bekannt ist, kann man daraus und aus dem Abstand zwischen Gitter und Fernrohrlinse r berechnen.

Zwecks Ausführung derartiger Messungen stand mir ein Satz Linsen zur Verfügung, wie sie zum Ausprobieren von Brillen benutzt werden. Es

* A. Cornu, C. R. **116**, 1215, 1893.

ist natürlich schwierig, genau zu entscheiden, für welche Linse im Satz die Spektrallinie am schärfsten ist. Besser gelingt die Feststellung, für welche größte und kleinste Stärke der Hilfslinse die Schärfe der Spektrallinie eben noch gut ist. Das Mittel der so erhaltenen Zahlen bildet einen guten Wert für die richtige Stärke der Kompensationslinse.

Als Beleg für die Brauchbarkeit der Methode werden unten die Zahlenwerte für das erste untersuchte Gitter angeführt. Das Gitter war 2 mm breit und enthielt etwa 600 Ritzen, d. h. die Gitterkonstante war etwa 0,0033 mm. Die Untersuchung wurde unter Benutzung einer charakteristischen Liniengruppe im grünen Bereich des Fe-Spektrums ausgeführt. Der Einfallswinkel φ betrug etwa 37,7°. Die Messungsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt, wo k die Ordnungsnummer des Spektrums bedeutet, Θ den beiläufigen Wert des Beugungswinkels, D die Stärke der richtigen Vorsetzlinse in Dioptrien und r den daraus berechneten „Fokalabstand" in Meter.

k	Θ	D	r	d_2/d_1
I	26,8	— 1,00	1,12	1 — 0,0089
II	17.0	— 1,90	0,641	1 — 0,0089
III	7,5	— 2,75	0,479	1 — 0,0085
IV	— 1,7	— 3,75	0,381	1 — 0,0082
I′	51,0	+ 1,50	— 0,552	1 — 0,0086
(II′	66,9	+ 4,65	— 0,100	1 — 0,0096)

Der letzte Wert ist unsicher, da der Fokaleffekt hier so groß ist, daß ein Fehler in der Bestimmung des Abstandes zwischen Gitter und Fernrohrlinse von einigen wenigen Millimetern einen Fehler im Berechnungsergebnis von der Größe der ganzen Abweichung verursachen kann. Der Mittelwert aus den fünf ersten Bestimmungen ist $d_2/d_1 = 1 - 0{,}0086$. Die Gitterkonstante des betreffenden Gitters ändert sich also von dem einen Gitterrand zum anderen um $8{,}6\,‰$. Nachdem die Gitterteilmaschine für einen der obigen Variation entsprechenden Fehler korrigiert worden war, hatten die dann hergestellten Gitter keine feststellbaren fokalen Eigenschaften mehr.

Wenn die Projektion des Gitters in einer mit der Fernrohrachse einen rechten Winkel bildenden Richtung klein ist, so ist es offenbar schwer, den Brennpunkt des Gitters mit nennenswerter Genauigkeit festzulegen. Es ist daher, insbesondere mit Rücksicht darauf, daß die betreffenden Gitter an sich sehr schmal sind (sie haben eine Breite senkrecht zu den Strichen von 1 oder 2 mm), vorteilhaft, den Gittertisch mit dem Fernrohr in solcher Lage zu verbinden, daß die Gitterebene mit der Fernrohrachse immer einen rechten Winkel bildet. Θ ist dann gleich Null, und man erhält

aus Formel (1) durch Einsetzen von $\sin\varphi - \sin\Theta = k \cdot \lambda/d$ die vereinfachte Formel

$$\frac{d_2}{d_1} = 1 + \frac{ld}{rk\lambda}.$$

Die Untersuchung und Berechnung des Ganges der Gitterkonstante wird dadurch außerordentlich vereinfacht, so daß sie sehr rasch ausgeführt werden kann, wobei außerdem die Genauigkeit der Bestimmung bedeutend verbessert wird. Es konnte so z. B. bei einem 1 mm breiten Gitter mit 600 Ritzen/Millimeter die größte systematische Abweichung der Gitterkonstante von der mittleren Gitterkonstante (die Abweichung an den Rändern des Gitters) mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}05\,‰$ der Gitterkonstante bestimmt werden. Nach entsprechender Justierung der Gitterteilmaschine lassen sich also dann mit dieser Gitter herstellen, bei denen die größte Variation der Gitterkonstante (bei 600 Ritzen/Millimeter) nur $\pm 0{,}05\,‰$ beträgt, d. h., die Gitterkonstante variiert maximal mit ungefähr $\pm 10^{-7}$ mm oder ± 1 Å. Diese Angabe bezieht sich auf die systematische Variation; die zufälligen Fehler können natürlich bedeutend größere Beträge annehmen.

Die maximale Verlagerung einer Ritze (die Verlagerung an den Gitterrändern) im Verhältnis zu einem idealen Gitter, dessen Gitterkonstante gleich ist dem mittleren Abstand zwischen den Ritzen im wirklichen Gitter, beträgt höchstens 10^{-5} mm. Diese Fehler sind ohne Einfluß auf die Verwendbarkeit der Gitter, was sich übrigens auch aus den Betrachtungen im folgenden Abschnitt ergibt. Die Genauigkeit läßt sich jedoch durch photographische Bestimmung der Lage des Brennpunktes natürlich noch bedeutend erhöhen.

B. Erörterung des Einflusses der Gitterfehler auf die Meßgenauigkeit im ultraweichen Röntgengebiet.

Qualitative Betrachtung. Die oben behandelte Untersuchung legt es nahe, darauf einzugehen, wie verschiedenartige Gitterfehler auf die Meßgenauigkeit einwirken, und zwar insbesondere bei absoluten Messungen von Röntgenwellenlängen. Man benutzt ja dabei ebene Gitter, die in irgendeiner Weise abgeschirmt werden, so daß nur ein verhältnismäßig kleines Stück des Gitters an der Entstehung der Spektren teilnimmt. Das ist deshalb notwendig, weil es in diesem Wellenlängengebiet nicht möglich ist, bei Benutzung von (fehlerfreien!) ebenen Gittern eine Fokussierung der Strahlung vom Gitter zu erreichen, d. h. man kann kein wirkliches Spaltbild wie im optischen Gebiet erhalten. Man muß statt

dessen die Breite der Strahlenbüschel geometrisch so eng begrenzen, daß genaue Messungen an der Mitte derselben ausgeführt werden können. Wenn man hingegen mit einem Gitter arbeitet, bei dem der Abstand zwischen den Ritzen in der oben behandelten Weise variiert, erhält man eine Fokussierung der Strahlen (s. auch unten!).

Wir nehmen an, daß der Ritzenabstand (d) dem Gitter entlang entsprechend Fig. 2 variiert, d. h., daß er mit der Entfernung (e) von dem

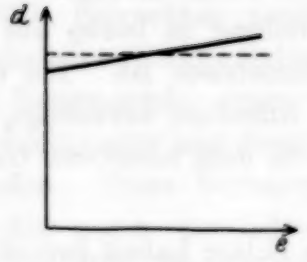


Fig. 2.

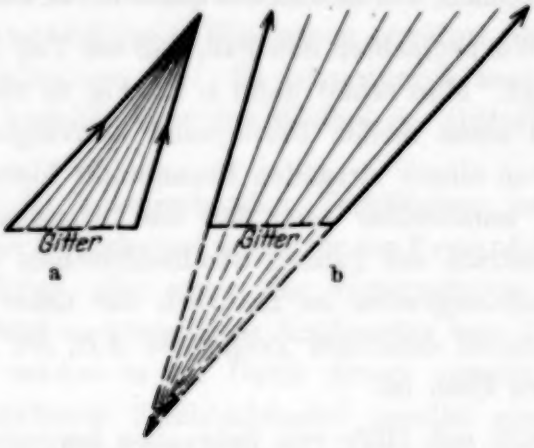


Fig. 3.

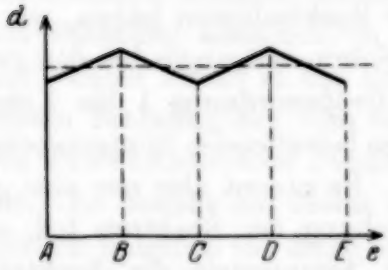


Fig. 4.

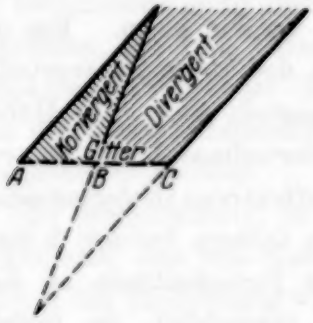


Fig. 5.

einen Gitterrand linear wächst. Bei parallel einfallendem Licht ist dann das abgebeugte Strahlenbüschel entweder konvergent (Fig. 3a) oder divergent (Fig. 3b). Man sieht leicht ein, daß ein derartiger Fehler keine nennenswerte Gefahr für die Meßgenauigkeit in sich birgt, da der Mittelstrahl des ganzen Büschels dem Beugungswinkel entspricht, den man mit einem idealen Gitter erhalten würde, dessen Gitterkonstante gleich dem mittleren Ritzenabstand des fehlerhaften Gitters ist.

Die Verhältnisse gestalten sich jedoch ganz anders, wenn der effektive Teil des Gitters Gebiete mit fallenden und solche mit steigenden Gitter-

konstanten enthält, was bei den üblichen Gittern leicht eintreten kann (Fig. 4).

Wir nehmen zunächst an, daß wir berechtigt sind, die einzelnen Teile AB, BC, CD, DE (Fig. 4) des Gitters als voneinander unabhängig zu betrachten, d. h., daß jeder einzelne Teil bei Benutzung des ganzen Gitters die oben behandelten fokalen Eigenschaften beibehält. Es sei schon hier betont, daß diese Annahme den tatsächlichen Verhältnissen nicht völlig entsprechen, daß sie aber zur qualitativen Beurteilung der Frage dienen kann.

Wir betrachten den Fall, daß der Teil AC des Gitters zur Verwendung gelangt. Man erhält dann z. B. (Fig. 5) von AB ein Strahlenbüschel, das gegen einen reellen Brennpunkt konvergiert, und von BC ein Büschel, das von einem virtuellen Brennpunkt hinter dem Gitter divergiert. Man sieht unmittelbar ein, daß die Intensitätsverteilung in bezug auf den Mittelstrahl des ganzen Strahlenbüschels unysmmetrisch ist. Die obige Betrachtungsweise ist natürlich nur unter der Annahme berechtigt, daß die Anzahl derartiger Teilgebiete AB, BC usw. in dem benutzten Gitterbereich klein ist.

Alle mit Hilfe von Schrauben hergestellten Gitter haben periodische Fehler, deren Periode gleich ist der Höhe eines Schraubenganges. Wir nehmen nun an, daß die Periodizität der Gitterkonstante durch Fig. 4 dargestellt werden kann. Ein derartiges Gitter würde also solche Asymmetrien in der Intensitätsverteilung der Spektrallinien haben, wie sie in Fig. 5 dargestellt sind. Die Höhe eines Schraubenganges bei den gewöhnlichen Gitterteilmaschinen ist von der Größenordnung 1 bis 2 mm; die Länge des effektiven Gitterbereiches bei den betreffenden Röntgenmessungen mit ebenen Gittern beträgt 2 bis 3 mm. Es nimmt also nur eine geringe Anzahl der Periodizitäten an der Entstehung der Spektren teil, woraus folgt, daß tatsächlich die Gefahr einer Asymmetrie der Spektrallinien vorliegt.

Bei Benutzung von z. B. zwei ganzen Perioden muß man nach obigem zwei durch ein divergentes Strahlenbüschel getrennte Brennpunkte erhalten. Wenn nun bei den Aufnahmen der Fall eintreten würde, daß sich die photographische Platte in diesen Brennpunkten befindet, so würde man statt einer Linie von normaler Breite auf der Platte zwei benachbarte schärfere Linien finden. Das könnte der Anlaß dazu sein, daß in gewissen Fällen sonst nicht erklärliche doppelte Linien auftreten. Es ist zu beachten, daß der Abstand zwischen Gitter und Brennpunkt mit dem Beugungswinkel variiert, so daß man also im allgemeinen nicht erwarten kann,

bei gegebenem Einfallswinkel eine Fokussierung für mehr als einen gewissen Beugungswinkel zu erhalten.

Wenn die effektive Gitterfläche zahlreiche Periodizitäten enthält, so ist die Intensität in dem ganzen abgebeugten Strahlenbüschel durchschnittlich gleichmäßiger verteilt, weshalb kein schädlicher Einfluß von Asymmetrien zu befürchten ist. Im übrigen weiß man, daß das Gitter in diesem Falle „Geister" liefert, die um so weiter von der Hauptlinie entfernt liegen, je geringer die eine Periode bildende Anzahl Ritzen ist.

Berechnung des Beugungsbildes. Wie schon erwähnt, ist die obige Betrachtung nur von qualitativer Art. Es ist natürlich auch von Interesse, gewisse quantitative Angaben über den Einfluß der Gitterfehler machen zu können.

Wir betrachten zunächst die entsprechenden Verhältnisse im gewöhnlichen optischen Gebiet. Die Gitterformel wurde für das Fraunhofersche Beugungsphänomen abgeleitet, also unter der Voraussetzung, daß sich Lichtquelle und Beugungsbild in unendlicher Entfernung vom Gitter befinden. Diese Verhältnisse werden in der Optik derart verwirklicht, daß das gegen das Gitter einfallende Strahlenbüschel parallel gemacht wird mit Hilfe einer Kollimatorlinse, in deren Brennebene sich der Spalt befindet. Das Beugungsphänomen, das vom Gitter in unendlicher Entfernung erzeugt werden würde, wird in der Brennebene einer zweiten Linse, der Fernrohrlinse, studiert, welche alle Strahlen, die vom Gitter in einer gewissen Richtung ausgehen, in einen gewissen Punkt der Brennebene vereinigt. Jeder Punkt in der Brennebene der Linse entspricht also einer bestimmten Richtung des vom Gitter kommenden Lichtes.

Das Fraunhofersche Beugungsbild (die Spektrallinie) ist allgemein bekannt. Es besteht aus einem Hauptmaximum, das von Nebenmaxima symmetrisch umgeben ist, deren Intensität mit der Entfernung vom Hauptmaximum stark abnimmt. Wenn man von den Nebenmaxima absieht und nur einen engen Bereich in der Mitte des Hauptmaximums betrachtet, so kann man diesen als einen Punkt in der Brennebene auffassen, dem vor der Linse ein paralleles Strahlenbüschel entspricht. Das Fresnelsche Beugungsphänomen würde also in diesem Falle von einem parallelen Strahlenbüschel gebildet werden, dessen Winkel mit der Gitternormalen der in der Gitterformel auftretende Winkel Θ ist. Von diesem Standpunkt aus betrachtet man im allgemeinen die Verhältnisse bei den Röntgenmessungen mit ebenen Gittern. In Wirklichkeit kann man aber die Nebenmaxima nicht ohne weiteres vernachlässigen. Das Fresnelsche Beugungsphänomen, das bei den erwähnten Röntgenmessungen von größtem Interesse

ist, kann also betrachtet werden als ein Interferenzphänomen zwischen allen vom Gitter ausgehenden parallelen Strahlenbüscheln, deren Intensität und Richtung ihrerseits bestimmt wird durch die Intensität und Lage der entsprechenden Punkte des Fraunhoferschen Beugungsbildes. So lange jedoch letzteres symmetrisch ist, muß man berechtigt sein, von den durch das Vorhandensein der Nebenmaxima bedingten Komplikationen abzusehen, da ja in diesem Falle auch das Fresnelsche Beugungsbild (bei parallelem Einfall) symmetrisch sein muß.

Da man also in gewissem Maße aus dem Fraunhoferschen Beugungsbilde Schlüsse ziehen kann auf die Verhältnisse bei den Fresnelschen, d. h. auf die bei Röntgenmessungen mit ebenen Gittern herrschenden Verhältnisse, schien es mir von Interesse zu sein, Berechnungen des ersteren Beugungsbildes für zwei durch Fig. 2 und 4 angedeutete Fälle durchzuführen.

Fig. 6.

Im folgenden nehmen wir an, daß die gegen das Gitter einfallende Strahlung parallel ist. Diese Annahme stimmt mit den Verhältnissen bei den betreffenden Röntgenspektrographen nicht überein. Der Einfluß mangelnder Parallelität auf die Messungen ist quantitativ von Porter* berechnet worden. Wir betrachten zunächst den in Fig. 2 dargestellten Fall und beziffern die Ritzen von dem einen Rande aus mit $0, 1, 2 \ldots n \ldots N$. N ist also die Gesamtzahl der Ritzenzwischenräume auf dem Gitter.

Die lineare Zunahme der Gitterkonstante können wir ausdrücken durch die Formel

$$d_n = d_0 (1 + \alpha n),$$

wo d_n der Ritzenabstand bei der n-ten Ritze, d_0 der Abstand bei der nullten Ritze und α eine gegen Eins sehr kleine Konstante ist.

Dies Gitter vergleichen wir nun mit einem idealen Gitter mit der Gitterkonstante d_0 und nehmen an, daß die nullten Ritzen beider Gitter zusammenfallen (s. Fig. 6). Wir betrachten die Ritzen als Zentren zylindrischer Wellen von gleicher Amplitude, die wir gleich 1 setzen, und schreiben die Schwingung von der nullten Ritze $\cos 2\pi \nu t$ und die Schwingung von der n-ten Ritze $\cos (2\pi \nu t + \varphi_n)$, wo ν die Frequenz und φ die Phase ist. Wir halten uns an den Fraunhoferschen Fall, d. h. wir werden die resultierende Schwingung für verschiedene Punkte in der Brenn-

* A. W. Porter, Phil. Mag. (7) **5**, 1067, 1928.

ebene einer idealen Linse berechnen. Ein gewisser Punkt in der Brennebene entspricht nun einem parallelen Strahlenbüschel, das vom Gitter in einer gewissen Richtung ausgeht. Wenn man also alle vor der Linse in einer mit dieser Richtung einen rechten Winkel bildenden Ebene auftretenden Schwingungen summiert, so ist die Aufgabe für den betreffenden Punkt in der Brennebene gelöst.

Wir betrachten zuerst die Schwingungen in der Richtung des Hauptmaximums. Wir wissen, daß die Phasendifferenz zwischen den Schwingungen von zwei aufeinanderfolgenden Ritzen in dem idealen Gitter $2k\pi$ ist, wo k die Ordnungszahl der Spektrallinie ist. (Der Kürze halber sprechen wir im folgenden von Phasendifferenzen zwischen den Ritzen.) Hier sind alle Schwingungen in Phase. In einer Richtung, die von der des Hauptmaximums etwas verschieden ist, ist die Phasendifferenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Ritzen bei dem idealen Gitter $2k\pi + \delta$, wo δ ein für die betreffende Richtung konstanter Phasenzuwachs ist.

Die Phase für die n-te Ritze ist also $= n(2k\pi + \delta)$ und die Schwingung für dieselbe $\cos(2\pi\nu t + n\delta)$.

Wir gehen nun zu dem fehlerhaften Gitter über und vergleichen es mit dem idealen. Die Phase für die n-te Ritze ist hier nicht gleich $n(2k\pi + \delta)$, sondern $n(2k\pi + \delta) + x$, wo x eine Zusatzphase ist, die dadurch bedingt wird, daß die n-te Ritze des fehlerhaften Gitters in der Entfernung a_n von der n-ten Ritze des idealen Gitters liegt (s. Fig. 6). Wir erhalten also

$$\frac{x}{2k\pi + \delta} = \frac{a_n}{d_0}, \qquad x = \frac{a_n}{d_0} 2k\pi,$$

wobei δ gegen $2k\pi$ vernachlässigt wird, da wir ja hier nur die Verhältnisse in der Nähe des Hauptmaximums betrachten. Wir können nun schreiben:

$$a_n = d_0 \frac{\alpha n^2}{2},$$

wobei wir das lineare Glied gegen das quadratische vernachlässigen. Der dadurch verursachte Fehler ist nur bei sehr kleinen Werten von n merkbar. Es folgt nun

$$x = 2k\pi\alpha \frac{n^2}{2}.$$

Die Phase für die n-te Ritze des fehlerhaften Gitters ist also

$$\varphi_n = n(2k\pi + \delta) + \beta \frac{n^2}{2},$$

wo $\beta = 2k\pi\alpha$ gesetzt ist. Wir betrachten also hier eine Richtung, für welche die Phasendifferenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Ritzen bei dem idealen Gitter (Gitterkonstante $= d_0$) gleich δ ist. In dieser Richtung erhalten wir von dem fehlerhaften Gitter eine resultierende Schwingung

$$\sum_0^N \cos\left(2\pi\nu t + n\delta + \beta\frac{n^2}{2}\right).$$

Für große N können wir diese Summe angenähert ersetzen durch das Integral

$$\int_0^N \cos\left(2\pi\nu t + n\delta + \beta\frac{n^2}{2}\right)dn.$$

Dies Integral kann auf die Fresnelschen Integrale zurückgeführt werden, deren Werte tabelliert vorliegen. Ich habe in dieser Weise die Berechnung der Amplituden für verschiedene Werte von δ, d. h. die Berechnung des Beugungsbildes ausgeführt für die durch Fig. 2 und durch BD in Fig. 4 veranschaulichten Fälle.

Die Ergebnisse sind in Fig. 7a und b wiedergegeben. In Fig. 7a ist die Amplitude als Funktion der Wellenlänge dargestellt für ein Gitter, bei dem der Ritzenabstand linear zunimmt. Die Lage der Ordinatenachse entspricht der des Hauptmaximums für ein ideales Gitter mit einer Gitterkonstante, die gleich ist der mittleren Gitterkonstante des fehlerhaften Gitters. Die Berechnung bezieht sich auf ein Gitter mit ungefähr 80 Ritzen und einer maximalen Verlagerung einer Ritze gegen die entsprechende Ritze des idealen Gitters (die Verlagerung an den Gitterrändern) von 0,12 Ritzenabstand.

Aus der Figur ist ersichtlich, daß das Beugungsbild symmetrisch ist und daß das Hauptmaximum an der richtigen Stelle liegt. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei einem idealen Gitter haben die Minima hier eine gewisse Intensität. Auf diese Umstände hat schon Sparrow* in einer graphischen Behandlung diesbezüglicher Probleme hingewiesen. Ein Gitterfehler von diesem Typus hat also entsprechend unseren obigen Ausführungen keinen Einfluß auf die Messungen.

In Fig. 7b ist das Beugungsbild für ein Gitter mit derselben Gitterkonstante wie der in Fig. 7a wiedergegebenen, welches ein Gebiet mit linear abnehmender Gitterkonstante und ein sich daran anschließendes Gebiet mit gleich schnell wachsender Gitterkonstante enthält (entsprechend Fig. 4, BD). Der Wellenlängenmaßstab ist derselbe wie in Fig. 7a. Das Gitter

* C. M. Sparrow, Astrophys. Journ. **49**, 65, 1919.

enthält jedoch hier ungefähr 160 Ritzen, d. h. die doppelte Anzahl wie das in Fig. 7a, weil sich dabei die Berechnungen teilweise auf den ersteren Fall zurückführen lassen. Der Amplitudenmaßstab ist jedoch hier auf die Hälfte verkleinert. Bezüglich der Lage der Ordinatenachse und der maximalen Verlagerung einer Ritze gilt hier gleiches wie im vorigen Falle.

Wie ersichtlich, ist das Beugungsbild in diesem Falle in bezug auf die Intensitätsverteilung unsymmetrisch. Ferner ist das Hauptmaximum gegen seine „richtige" Lage verschoben, d. h. gegen die Lage bei einem idealen Gitter, dessen Gitterkonstante gleich dem mittleren Ritzenabstand des fehlerhaften Gitters ist. Die Intensität in den Minima ist gleich Null.

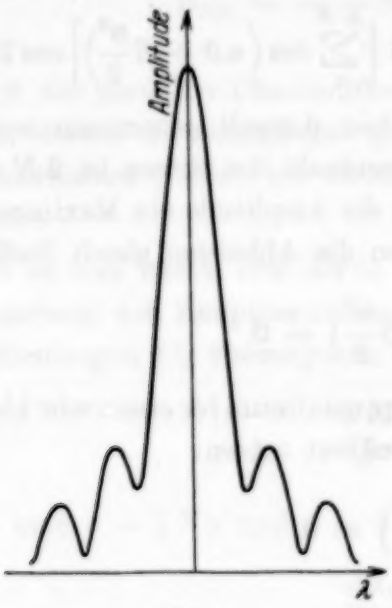


Fig. 7 a.

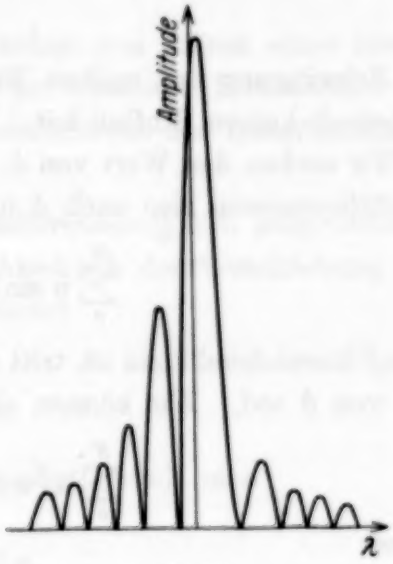


Fig. 7 b.

Wie ersichtlich, tritt die Verdopplung der Ritzenzahl gegen den vorigen Fall durch eine Erhöhung des Auflösungsvermögens in Erscheinung.

Ein Gitterfehler von diesem Typus verursacht also erstens eine Verlagerung des Hauptmaximums und zweitens eine asymmetrische Intensitätsverteilung. In Fällen, bei denen man damit rechnen kann, daß nur das Hauptmaximum wirksam ist, werden die oben behandelten Gitterfehler bei Röntgenmessungen dieselben Fehler in den Wellenlängen verursachen, die auch bei Messung an dem Hauptmaximum im Fraunhoferschen Falle auftreten würden. Wie unten gezeigt werden wird, können diese Fehler bei dem oben behandelten Gittertypus allgemein berechnet werden. Wenn man aber auch auf das Vorhandensein der Nebenmaxima Rücksicht nehmen muß — was hier notwendig sein dürfte, da das erste Nebenmaximum auf der

einen Seite eine beträchtliche Höhe hat —, werden die Verhältnisse im Fresnelschen Falle wenig übersichtlich. Es scheint nicht möglich zu sein, diese Seite des Problems mit den einfachen, bei der obigen Erörterung benutzten Methoden erschöpfend zu behandeln. Eine gründliche theoretische Bearbeitung dieser Frage wäre daher von großem Interesse.

Berechnung der Verschiebung des Hauptmaximums. Wir gehen nun zur Berechnung der Verschiebung des Hauptmaximums bei dem oben behandelten Beugungsbild über. Die resultierende Schwingung kann in diesem Falle geschrieben werden:

$$\sum_{0}^{+N} \cos\left(2\pi\nu t + n\delta + \beta\frac{n^2}{2}\right) + \sum_{0}^{-N} \cos\left(2\pi\nu t + n\delta - \beta\frac{n^2}{2}\right) = 2\left[\sum_{0}^{+N} \cos\left(n\delta + \beta\frac{n^2}{2}\right)\right]\cos 2\pi\nu t.$$

(Die Schwingung der nullten Ritze ist hier doppelt genommen worden, was jedoch keinen Einfluß hat. Die Gesamtzahl der Ritzen ist $2N + 1$.)

Wir suchen den Wert von δ, für den die Amplitude ein Maximum ist. Wir differenzieren also nach δ und setzen die Ableitung gleich Null.

$$\sum_{0}^{N} n \sin\left(n\delta + \beta\frac{n^2}{2}\right) = 0.$$

Wenn β hinreichend klein ist, tritt das Hauptmaximum für einen sehr kleinen Wert von δ auf. Wir können also angenähert setzen:

$$\sum_{0}^{N} n\left(n\delta + \beta\frac{n^2}{2}\right) = 0,$$

woraus

$$\delta = -\frac{\beta}{2}\,\frac{\sum_{0}^{N} n^3}{\sum_{0}^{N} n^2}.$$

Für große N erhält man den Näherungswert

$$\delta = -\tfrac{3}{8} N\beta.$$

Dieser Wert ist also der δ-Wert bei einem idealen Gitter, für welchen das Hauptmaximum des fehlerhaften Gitters auftritt. Das ideale Vergleichsgitter hat in diesem Falle eine Gitterkonstante, die gleich ist dem Ritzenabstand in der Mitte des fehlerhaften Gitters, der jedoch von dem mittleren Ritzenabstand dieses Gitters verschieden ist. Der letztere Wert ist aber die Gitterkonstante jenes idealen Gitters, mit dem das fehlerhafte verglichen werden muß.

Es bezeichnet nun δ die konstante Phasendifferenz (wenn wir von $2k\pi$ absehen) zwischen zwei aufeinanderfolgenden Ritzen des idealen Gitters. Für das fehlerhafte Gitter gilt

$$\delta_n = \delta_0 + \beta n,$$

wo δ_n die Phasendifferenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Ritzen bei der n-ten Ritze und δ_0 dieselbe Phasendifferenz bei der nullten Ritze (in der Mitte des Gitters) ist. Es ist also $\delta_0 = \delta = -\frac{3}{8}N\beta$ für das Hauptmaximum. Der Ritzenabstand des fehlerhaften Gitters hat den Wert der mittleren Gitterkonstante bei $n = N/2$, d. h.

$$\delta_{N/2} = -\frac{3}{8}N\beta + \beta\frac{N}{2} = \frac{1}{8}N\beta.$$

Dies ist die gesuchte Phasendifferenz zwischen den Ritzen eines idealen Gitters, dessen Gitterkonstante gleich ist der mittleren Ritzenentfernung des fehlerhaften Gitters, bei welcher Phasendifferenz das Hauptmaximum auftritt.

Es ist nun leicht, von der in Phasendifferenzen ($\frac{1}{8}N\beta$) ausgedrückten Verschiebung des Hauptmaximums zum Ausdruck der Verschiebung ($d\lambda$) in Wellenlängen (λ) überzugehen. Man findet

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{\delta}{2k\pi}.$$

Wenn man $\delta = \frac{1}{8}N\alpha$ und $\beta = 2k\pi\alpha$ einsetzt, erhält man

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{1}{8}N\alpha.$$

In dem Ausdruck für die Verschiebung des Hauptmaximums in Wellenlängen tritt also die Ordnungszahl des Spektrums nicht auf. Der Einfluß eines Gitterfehlers von diesem Typus auf das Hauptmaximum ist also gleichartig mit dem einer kleinen Veränderung der Gitterkonstanten bei einem idealen Gitter. Darin liegt eine gewisse Gefahr bei absoluten Messungen mit Hilfe von Gittern, wenn diese Gitter periodische Fehler haben, und wenn man einen Teil des Gitters benutzt, der nur eine oder eine geringe Anzahl von Fehlerperioden enthält.

In dem oben behandelten Falle findet man leicht

$$d\lambda = \frac{2 \cdot m_{\max}}{l} \cdot \lambda,$$

wo m_{max} die maximale Verlagerung einer Ritze (s. oben) und l die Länge des Gitters ist. Für $l = 1$ mm erhalten wir

m_{max}	$d\lambda$
0,000 5 mm	0,001 λ
0,000 25	0,000 5
0,000 1	0,000 2

Den Einfluß derartiger Fehler auf den Wert der Ladung des Elektrons, der aus absoluten Messungen im ultraweichen Röntgengebiet abgeleitet werden kann, habe ich schon früher in einer kurzen Mitteilung behandelt*.

Es seien schließlich noch einige Gesichtspunkte angeführt bezüglich der Betrachtungsweise im Anfang dieses Abschnitts, bei der sich die Asymmetrien qualitativ aus den fokalen Eigenschaften der einzelnen Teile der Gitterfläche ergaben. Schon oben wurde darauf hingewiesen, daß es theoretisch nicht berechtigt ist, die einzelnen Teile der Gitterfläche als voneinander unabhängig zu betrachten. Eine bessere Anschauung der Verhältnisse läßt sich vielleicht folgendermaßen gewinnen: In dem Ausdruck für die Phase $= (2k\pi + \delta)n + \beta\frac{n^2}{2}$ ist das Glied $\beta\frac{n^2}{2}$ der Ausdruck für den Unterschied zwischen dem fehlerhaften und einem idealen Gitter. Mit Hilfe dieses Ausdrucks kann man sich eine Vorstellung vom Aussehen der Wellenfront in unmittelbarer Nähe des Gitters bilden. Im Falle BD der Fig. 4 nimmt die Wellenfront offenbar eine schwach gekrümmte S-Form an, bei der die einzelnen Teile angenähert von Kreisbogen gebildet werden. Man findet natürlich, daß der Halbmesser dieser Kreise gleich ist dem in Abschnitt A berechneten Fokalabstand. Die Brennpunkte würden also nach der letzteren Betrachtungsweise ihre physikalische Bedeutung verlieren und nur mehr geometrischen Sinn als Krümmungsmittelpunkte der einzelnen Teile der Wellenfront in der Nähe des Gitters haben.

Mit der hier gegebenen Darstellung des Einflusses der Gitterfehler auf absolute Messungen im Röntgenbereich wurde nur beabsichtigt, diesbezügliche Fragen von einigen, dem Experimentalphysiker nahe liegenden Gesichtspunkten aus zu betrachten. Eine gründliche und allgemeine Behandlung des Problems von theoretischer Seite wäre natürlich äußerst interessant und wertvoll.

---

* S. Fagerberg, Nature **125**, 13, Nr. 3140, 1930.

C. Möglichkeiten, sich von dem Einfluß der Gitterfehler auf die Wellenlängenmessungen frei zu machen.

Es liegen mehrere Möglichkeiten vor, den Einfluß der Gitterfehler auf die absoluten Wellenlängenmessungen im ultraweichen Röntgengebiet auszuschalten.

Wenn es sich um die Verschiebung des Hauptmaximums in dem oben erörterten Falle handelt, liegt die Möglichkeit vor, die Gitterkonstante des bei den Röntgenmessungen eben benutzten Teiles der Gitterfläche optisch-spektrometrisch zu bestimmen.

Die Asymmetrien der Intensitätsverteilung können jedoch nicht in dieser Weise ausgeschaltet werden. Die letztere Komplikation dürfte sich jedoch vermutlich dadurch zu erkennen geben, daß die Werte der aus den einzelnen Ordnungen berechneten Wellenlängen miteinander nicht übereinstimmen. Es ist natürlich schwer, sich über andere als die in Abschnitt B behandelten Fälle zu äußern. Auf jeden Fall bedeuten die periodischen Fehler der Gitterteilung bei den betreffenden Röntgenmessungen (mit kleiner Anzahl in Betracht kommender Fehlerperioden) eine gewisse Unsicherheit, dies um so mehr, als man die wirkliche Form der Fehlerperiodizität nicht kennt und die Verhältnisse nicht genügend beherrscht, um entscheiden zu können, wie die Periodizität auf dem benutzten Teil der Gitterfläche lokalisiert ist.

Eine andere und wesentlich sicherere Methode ist die, vollkommenere Gitter herzustellen, die sich für die betreffenden Messungen besser eignen. Wie schon oben betont wurde, kann man sich, solange man zum Ritzen der Gitter eine Schraube benutzt, nie absolut sicher von periodischen Fehlern frei machen. Die durch diese Fehler bedingte Gefahr ließe sich aber bedeutend einschränken, wenn die Anzahl der Fehlerperioden auf der effektiven Gitterfläche groß gemacht würde. Man weiß, daß die periodischen Fehler in diesem Falle nur „Geister" hervorrufen, deren Abstand von der Hauptlinie bekannt ist, wenn man die Länge der Fehlerperiode und die Gitterkonstante kennt.

In dieser Beziehung bieten die mit der neuen Siegbahnschen Gitterteilmaschine hergestellten Gitter wesentliche Vorteile. Es wird zwar auch bei dieser Maschine eine Schraube benutzt, das Übersetzungsverhältnis ist aber so groß, daß die 1 oder 2 mm breiten Gitter 50 ganze Fehlerperioden enthalten. Außerdem werden die Fehler auf $^1/_{12,5}$ oder $^1/_{25}$ des Betrages herabgesetzt, den sie erreichen würden, wenn die Schraube direkt arbeiten

würde. Bei Röntgenmessungen mit diesen kleinen Gittern wird natürlich die ganze geritzte Fläche benutzt.

Als Beispiel können wir ein 2 mm breites Gitter mit 300 Ritzen/Millimeter nehmen. Jede Fehlerperiode umfaßt hier nur 12 Ritzen, so daß der am nächsten liegende „Geist" im Spektrum erster Ordnung in einer Entfernung von $\pm \lambda/12$ von der Hauptlinie liegt. Mit den gewöhnlichen Spektrographen für dieses Gebiet kann man leicht Linien auflösen, deren gegenseitiger Abstand wesentlich kleiner als die Hälfte des obigen Betrages ist. Wenn also auch Geister auftreten sollten, so sind sie doch ohne Einfluß auf die absolute Meßgenauigkeit. Dazu kommt aber noch, daß die Beträge der periodischen Fehler sehr klein sind (s. oben), so daß auch die Intensität der Geister sehr schwach sein muß.

Ein weiterer Vorteil dieser Gitter liegt darin, daß die optische Bestimmung der Gitterkonstante für denselben Teil des Gitters ausgeführt wird, der auch bei den Röntgenmessungen zur Verwendung gelangt, nämlich für das ganze Gitter. Die im Abschnitt A behandelten, das sind die durch einen linearen Gang der Gitterkonstante in einer Richtung verursachten Fehler sind nach Abschnitt *B* ohne Einfluß auf die Wellenlängenmessungen. Sie sind außerdem, wie in Abschnitt A näher beschrieben wurde, auf so kleine Beträge gebracht worden, daß sie auch im übrigen, z. B. in bezug auf die Fokaleffekte usw. ohne Bedeutung sind.

Aus obigem dürfte hervorgehen, daß mit diesem neuen Typus von Gittern ein bedeutungsvoller Schritt getan ist auf dem Wege zu definierten Verhältnissen bei den absoluten Wellenlängenmessungen im ultraweichen Röntgengebiet.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.)

Zugversuche an Gold-Silberkristallen.

Von **G. Sachs** und **J. Weerts** in Berlin-Dahlem.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 12. April 1930.)

Herstellung von Gold-Silberkristallen im Vakuumofen. — Parabolischer Verlauf der Streckgrenzen. — Starke Veränderungen der Verfestigungskurven auf der Goldseite, nahe Übereinstimmung auf der Silberseite. — Geringe Abhängigkeit der Orientierungsänderungen von der Konzentration. — Kupfer, Silber, Gold. — Verfestigungskurven und Legierungshärtung.

Die Untersuchung von Legierungskristallen des Kupfers mit Zink (bis 28 Gew.-%) deckte verschiedene auffallende Veränderungen der mechanischen Eigenschaften mit steigender Menge des Zinks auf, welche teils der Mischkristallbildung, teils einer spezifischen Wirkung des Zinks auf Kupfer zugeschrieben wurden*. Ferner hatte es sich bei Untersuchungen dieser Legierungen im feinkristallinen Zustand gezeigt, daß auch die Walz- und Rekristallisationstexturen mit zunehmendem Zinkgehalt ihren Charakter ändern**. Die innere Ursache auch dieser Erscheinung muß letzten Endes wohl im verschiedenen Verhalten der Einzelkristalle gesucht werden. Um daher den Einfluß der Legierungsbildung in einer möglichst von allen Verwicklungen ungestörten Form festzustellen, erschien es notwendig, eine vollständige Mischkristallreihe zu untersuchen, deren beide Komponenten sich in möglichst vielen Eigenschaften ähnlich sind. Das gegebene Legierungspaar hierfür ist Gold und Silber, die sich sowohl in chemischer Beziehung als auch in der Größe ihrer Gitterkonstanten sehr nahe stehen, also gerade in den beiden Eigenschaften, welche hauptsächlich für Eigenschaftsänderungen bei der Legierungsbildung verantwortlich gemacht werden.

Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten ergaben zunächst entgegen der bisherigen Vorstellung eine Kontraktion des Gitters in den Legierungen nach einem parabolischen Gesetz, welche 0,006 Å bei der Legierung mit gleichen Atomanteilen von Gold und Silber erreicht***.

Weiterhin wurden einzelne Kristalle in einem Vakuumofen hergestellt und Zugversuchen unterworfen. Die Schubspannungen an der Streckgrenze der Kristalle verlaufen ebenfalls nach einem parabolischen Gesetz,

* Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Phys. **55**, 581—620, 1929.
** Dieselben, ebenda **56**, 474—484, 485—494, 1929.
*** G. Sachs und J. Weerts, ebenda **60**, 481—490, 1930.

derart, daß die 50%ige Legierung mit 0,50 kg/mm² eine um fast eine Größenordnung höhere Streckgrenze aufweist als Gold (0,09 kg/mm²) und Silber (0,06 kg/mm²). Die Verfestigungskurven der Kristalle lassen be-

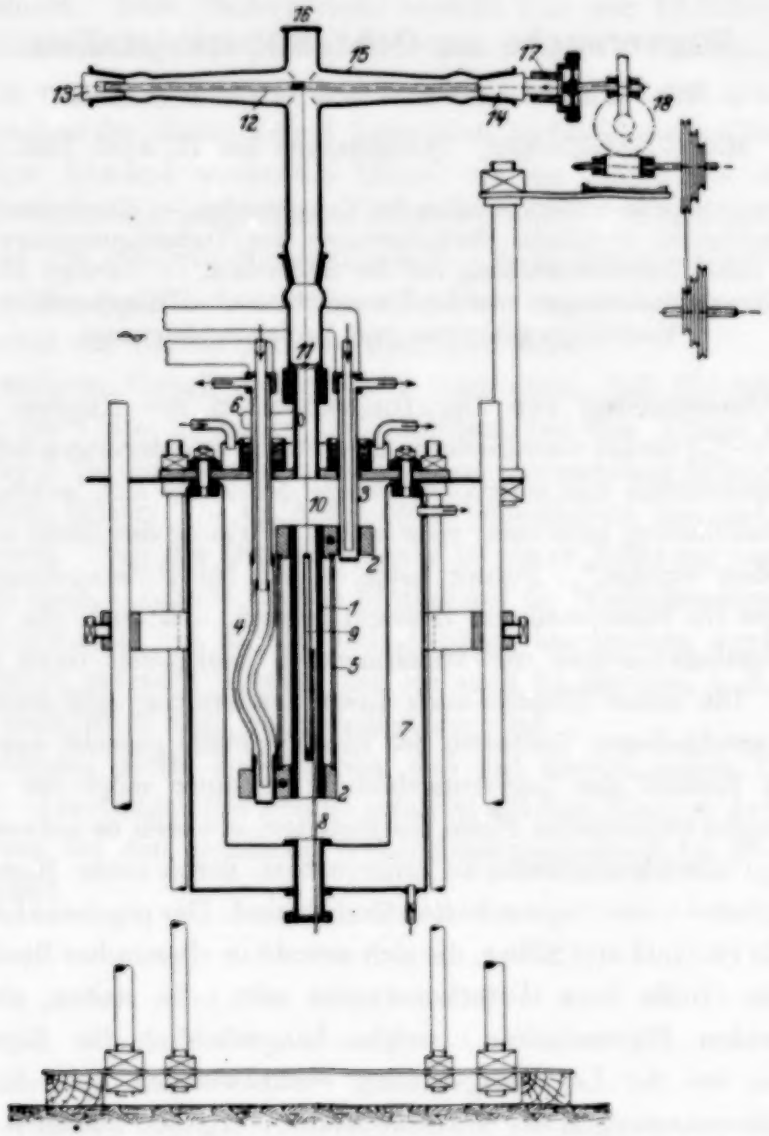


Fig. 1. Vakuum-Kohlerohrofen für die Herstellung einzelner Kristalle (schematische Darstellung, Maßstab etwa 1 : 10). 1 Graphit-Heizrohr, 2 Graphit-Klemmbacken, 3 steifes Kupferrohr, 4 biegsames Tombakrohr, 5 Strahlungsschutz, 6 zur Luftpumpe, 7 wassergekühlter Mantel, 8 Thermoelement-Schutzrohr, 9 Kohlerohrtiegel, 10 Wolframdraht, 11 Zentrierring, 12 Welle, 13 Lager, 14 Drehschliff, 15 Glaskörper, 16 Beobachtungsfenster, 17 elastische Kupplung, 18 Getriebe. Die Pfeile deuten den Lauf des Kühlwassers an. Thermoelement und Schutzrohr werden nach der Eichung entfernt.

sonders auf der Goldseite ganz gleichartige Unterschiede erkennen wie die Kurven der Kupfer-Zinkkristalle. Bei Silber und besonders bei Gold ist die Streckgrenze zwar ausgeprägt, aber danach bald der Spannungsanstieg sehr stark und allmählich abnehmend. Bei den Legierungen mittlerer

Konzentration, besonders derjenigen mit 30 At.-% Silber, bleibt dagegen die Spannung hinter der Streckgrenze noch bis zu einer beträchtlichen Abgleitung (rund 12 v. H.) gleich; dann folgt ein längere Zeit fast gleichbleibender Anstieg der Schubspannung. Die durch das Gleiten hervorgerufene Unsymmetrie der Verfestigung, welche ein verwickeltes Zusammenwirken der verschiedenen Gleitbewegungen zur Folge hat, ist jedoch bei den Gold-Silberkristallen nur wenig größer als bei den beiden Komponenten. Ergänzungsversuche an Kupferkristallen ergaben für diesen Stoff ein ähnliches Verhalten wie für Silber und besonders Gold.

In einer weiteren Versuchsreihe wird noch die Kristallgleichrichtung in gewalzten und geglühten Blechen untersucht werden.

Herstellung der Kristalle. Die einzelnen Kristalle der reinen Metalle und Legierungen* wurden wie früher durch langsames Hindurchführen der Schmelze durch einen Ofen hergestellt.

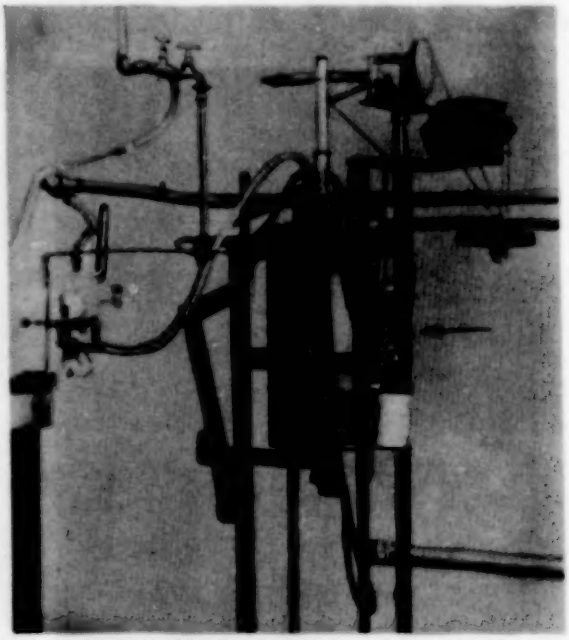


Fig. 2. Vakuum-Kohlerohrofen im Betriebe. Kristall (←) in der Ätzvorrichtung.

Da jedoch bei verschiedenen Versuchen an silberreichen, an der Luft erschmolzenen Legierungen regelmäßig Störungen entstanden, als deren Ursache Gasaufnahme vermutet wurde, konstruierte Dr.-Ing. Frhr. v. Göler nach Vorbildern des Astrophysikalischen Instituts in Potsdam** einen Vakuum-Kohlerohrofen für die Kristallherstellung. Die Einzelheiten der endgültigen Ausführung gehen aus der schematischen Wiedergabe Fig. 1 und dem Lichtbild Fig. 2 hervor. Bei den vorliegenden Versuchen beschränkten wir uns auf das von einer Ölpumpe gelieferte Vakuum, das am Ofen durchschnittlich 0,5 mm Quecksilber betrug.

---

* Die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, Pforzheim, hat uns durch Lieferung der Legierungen in versuchsfertiger Form gefördert, wofür wir besonders Herrn Dr. Nowack zu Dank verpflichtet sind.

** E. F. Freundlich, Das Turmteleskop der Einsteinstiftung. Berlin, J. Springer, 1927. K. L. Wolf, ZS. f. Phys. **44**, 170—189, 1927.

Der Ofen hat sich im ganzen sehr gut bewährt. Schwierigkeiten bei der Kristallherstellung entsprangen hauptsächlich aus der Unvollkommenheit der Aufhängung und des unteren Verschlusses der als Tiegel verwendeten Kohlerohre. Zum Aufhängen bewährte sich nach verschiedenen Versuchen Wolframdraht von 0,11 mm Durchmesser, der nach je fünf bis zehn Versuchen wegen eingetretener Sprödigkeit ausgewechselt wurde*. Als Boden wurde in die Rohre (5 bis 6 mm lichte Weite) ein Kohlestopfen genau eingepaßt und mit einem Kohlestift verbolzt.

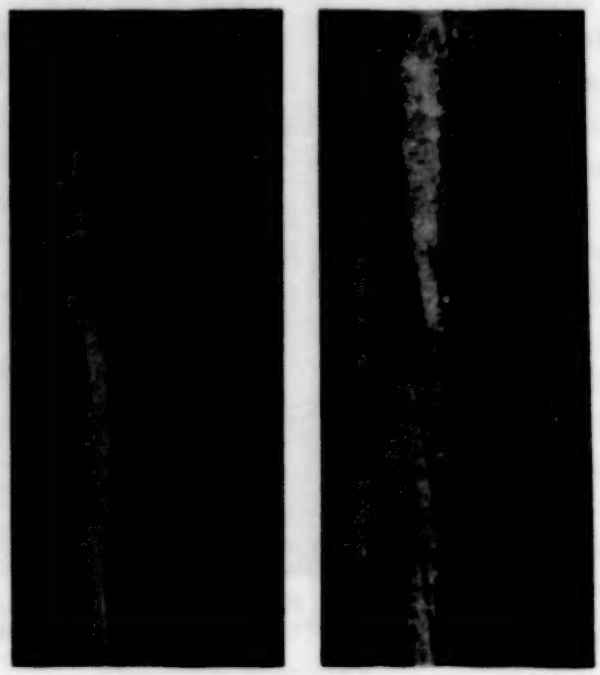


Fig. 3. Wachstumszwillinge auf der Oberfläche eines Goldkristalls (viermal vergrößert).

Die gewonnenen Kristallstäbe wurden durch öfteres Eintauchen in Zyankalilösung angeätzt**, um ihren Zustand festzustellen. In manchen Fällen konnte jedoch erst durch Röntgenaufnahmen nachgewiesen werden, daß ein Stab aus zwei der Länge nach verwachsenen, nur wenig verschieden orientierten Kristallen bestand. Äußerlich ließen die Kristalle nur in seltenen Fällen Baufehler erkennen, während früher bei den an der Luft hergestellten dickeren (10 mm Durchmesser) Messingstäben Störungen fast regelmäßig beobachtet wurden***. Nur bei einigen Silberkristallen traten

* Der Osram G. m. b. H. danken wir bestens für die Überlassung von Wolframdraht.

** Das Aus- und Eintauchen wurde mechanisch besorgt (vgl. Fig. 2); die so erzielte Zufuhr genügender Mengen von Sauerstoff verstärkte die Ätzwirkung.

*** M. Masima und G. Sachs, ZS. f. Phys. **50**, 161—186, 1928.

eigentümliche Systeme paralleler Streifen auf, die beim Ätzen verschwanden. Fig. 3 zeigt gleiche Baufehler bei einem Kristallstab aus Gold, welche ganz das Aussehen von Wachstumszwillingen haben. Wegen der geringen Ausdehnung dieser Bereiche war eine genaue Orientierungsbestimmung nicht möglich. Soweit ein Kristallstab über eine größere Länge aus einem einzigen Kristall bestand, ergab er auch in den zur Orientierungsbestimmung vorgenommenen Drehaufnahmen* entsprechend Fig. 4 scharf begrenzte und gut symmetrische Interferenzflecke. Auch wiesen die Kristalle keine Andeutungen von Dendriten vor, waren also dem äußeren Anschein nach homogen, wie es bei dem schmalen Schmelzintervall zu erwarten war. Dies wurde noch durch Ätzen eines Kristalls mit 50 At.-% Ag in $AuCl_3$-Lösung bewiesen, wobei der Kristall blank blieb, während bei unhomogenen Legierungen dieser Zusammensetzung dunkle Flecke entstehen**.

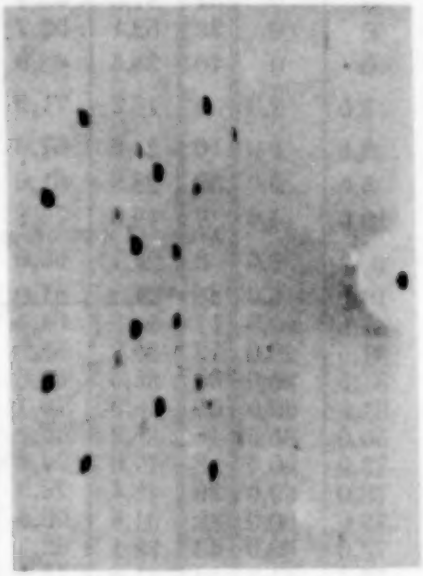


Fig. 4. Drehaufnahme eines Gold-Silberkristalls mit 50 At.-% Ag (Nr. 46).

Die Ausbeute an einzelnen Kristallen von genügender Länge war je nach der Legierung verschieden. Auf der Goldseite ergaben 80 bis 100% aller Schmelzen Kristalle über 50 mm Länge. Auf der Silberseite dagegen, und zwar besonders von den Legierungen mit 73 und 91 At.-% Ag, konnten in einer großen Zahl von Schmelzen nur wenige, dem äußeren Anschein nach gute Kristalle gewonnen werden. Bei der Untersuchung stellten sich dann jedoch bei dem größten Teil dieser Kristalle Unregelmäßigkeiten im Kraftverlauf heraus, deren Ursache nicht geklärt werden konnte. Die Ergebnisse der Versuche mit silberreichen Kristallen sind daher noch bis zu einem gewissen Grade unsicher.

Fig. 5 zeigt die Orientierung der nach den Ätzungen und Röntgenaufnahmen als brauchbar angesprochenen Kristalle (vgl. Tabelle 1). Es zeigen sich danach gewisse bevorzugte Wachstumsrichtungen bei einigen Legierungen.

* Frhr. v. Göler und G. Sachs, a. a. O. Die Röntgenuntersuchung erfolgte mittels einer Müller-Kreuzfokusröhre mit Eisenantikathode, die an einen Seifert-Spektroanalytapparat angeschlossen war. Die Aufnahmebedingungen waren: 40 kV eff., 20 mA, 2 Stunden, 35 mm Abstand.

** G. Tammann, ZS. f. anorg. Chem. **107**, 1—239, 1909.

Tabelle 1. Übersicht der hergestellten Kristalle.

At.-% Ag	Gew.-% Ag	Nr.	Winkel der Stabachse zu den Würfelkanten			Verhalten beim Zugversuch	Röntgenographische Untersuchung
			α_1	α_2	α_3		
0	0	1	23,0	67,1	89,1	gut	zu wenig Meßpunkte
0	0	2	43,2	51,6	73,3	Streckgrenze verwischt	zu wenig Meßpunkte
0	0	3	20,1	70,3	85,2	gut	gut
0	0	4	44,0	56,2	65,7	—	—
0	0	5	40,0	59,0	67,5	gut	gut
0	0	6	33,6	60,3	75,8	gut	gut
0	0	31	31,8	62,2	75,7	—	—
0	0	32	52,1	52,7	59,9	—	—
0	0	40	38,6	62,9	64,8	Streckgrenze gut, Kurve zu hoch	einfache Gleitung gestört
3,5	2,0	9	18,2	71,9	79,1	Streckgrenze gut, Kurve zu hoch	
3,5	2,0	10	24,8	67,0	81,8	Streckgrenze gestört	gut
3,5	2,0	33	28,9	61,6	86,0	gut	—
10,0	6,0	7	19,8	75,1	77,3	Streckgrenze gut, Kurve zu hoch	einfache Gleitung gestört
10,0	6,0	8	24,7	69,0	77,9	Streckgrenze gestört	gut
10,0	6,0	26	34,9	61,0	72,3	gut	—
31,5	20,0	11	26,8	64,4	82,9	gut	gut
31,5	20,0	12	30,7	68,9	68,8	schlecht	—
31,5	20,0	30	35,6	60,6	71,4	gut	gut
31,5	20,0	55	18,9	76,1	77,3	—	—
50,0	35,5	46	28,2	65,1	77,2	gut	gut
73,0	60,0	18	17,0	74,2	83,7	gut	gut
73,0	60,0	29	18,4	73,3	82,8	gut	gut
73,0	60,0	42	31,8	60,8	78,4	Streckgrenze gut	—
73,0	60,0	43	39,1	62,7	64,2	—	—
77,3	65,3	45	11,8	78,2	88,9	schlecht	—
91,0	85,0	22	31,6	59,9	81,7		—
91,0	85,0	23	16,7	73,5	88,1		—
91,0	85,0	37	8,8	82,3	85,4	Unregelmäßiger Kurvenverlauf dicht jenseits der Streckgrenze	einf. Gleitung gestört
91,0	85,0	48	24,6	66,9	81,5		gut
91,0	85,0	49	9,0	81,7	86,8		—
91,0	85,0	51	47,9	51,4	66,3		—
91,0	85,0	53	7,4	82,8	89,0	—	—
91,0	85,0	56	5,2	84,8	89,3	—	—
97,0	95,0	27	13,1	80,2	81,1	—	—
97,0	95,0	20	36,6	55,8	79,3	Unregelmäßiger Kurvenverlauf dicht jenseits der Streckgrenze	einfache Gleitung gestört
97,0	95,0	36	44,5	46,3	83,4		
97,0	95,0	44	39,3	55,3	74,3		
97,0	95,0	54	30,5	65,2	73,0		
100,0	100,0	13	23,2	71,7	76,3	—	—
100,0	100,0	14	29,5	66,9	72,8	Streckgrenze und Kurve schlecht	—
100,0	100,0	15	10,2	80,2	87,1	Streckgrenze gut, Kurve schlecht	—
100,0	100,0	17	37,1	53,0	87,2	—	—
100,0	100,0	34	43,3	49,4	77,3	Streckgr. gestört	gut
100,0	100,0	35	16,8	75,6	81,5	Streckgrenze gut	einf. Gleitung gestört
100,0	100,0	38	43,0	51,6	73,9	Streckgrenze gut, Kurve zu hoch	gut, zu wenig Messungen
100,0	100,0	41	40,5	56,8	69,8	* Streckgrenze gestört, Kurve gut	einfache Gleitung gestört?
						* gut	gut

* Unregelmäßiger Kurvenverlauf dicht oberhalb der Streckgrenze.

Weiterhin erwiesen sich nach Fig. 6 die meisten Kristalle als unbrauchbar, welche in der Nähe einer Grenzlinie des Orientierungsdreiecks lagen. Ihre Streckgrenze war im Gegensatz zu einwandfreien Kristallen nicht scharf ausgesprochen, und die Verfestigungskurven verliefen sehr hoch. Es ist dies jedenfalls wie in früheren Versuchen auf Störungen der einfachen Gleitbewegung zurückzuführen*.

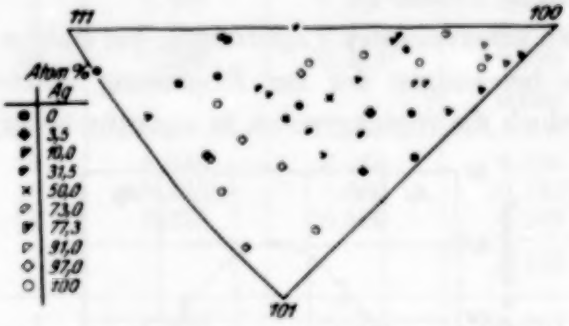


Fig. 5. Orientierungsübersicht der hergestellten Kristalle.

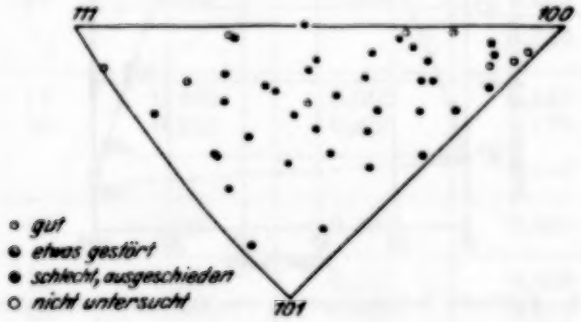


Fig. 6. Orientierung brauchbarer und unbrauchbarer Kristalle.

Streckgrenzen. Die Kristalle wurden dann Zugversuchen unterworfen**. Wegen ihrer außerordentlich großen Weichheit — schon unvorsichtige Bewegungen bewirkten Verbiegungen — wurden die Einspannköpfe mittels eines Rahmens genau axial geführt. Spiegelapparate zur Messung der Formänderungen anzubringen, erschien ebenfalls als gefährlich. Die Querschnitte wurden daher äußerst vorsichtig mittels einer kleinen Mikrometerschraube in zwei Richtungen gemessen. Nach einiger Übung konnten die Ablesungen auf $^1/_{1000}$ bis $^2/_{1000}$ mm genau erhalten werden. Die Streckgrenze war dadurch in fast allen Fällen gut zu erfassen.

* M. Masima und G. Sachs, a. a. O.; Frhr. v. Göler und G. Sachs, a. a. O.

** Bis 200 kg Last benutzten wir eine Zerreißmaschine von L. Schopper, Leipzig, welche uns in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt wurde. Bei höheren Lasten erfolgte die Dehnung in einer Zerreißmaschine bis 10 bzw. 1 t Höchstlast von Mohr & Federhaff, Mannheim.

Die Kristalle wiesen mit einigen noch zu besprechenden Ausnahmen sehr scharfe Streckgrenzen auf. Veränderungen des Durchmessers konnten in der Regel erst unmittelbar an der Streckgrenze festgestellt werden; bis dahin waren die Formänderungen anscheinend ganz elastisch. Dies spricht ebenso für die Güte der Kristalle, wie die sehr niedrigen und gut übereinstimmenden Werte der Streckgrenzen für Gold und Silber und einige Legierungen in Tabelle 2.

Bei den beiden silberreichsten Legierungen, bei einigen Silberkristallen, sowie auch noch bei einigen der zur Ergänzung untersuchten Kupferkristalle waren jedoch die Streckgrenzen in eigentümlicher Weise schlecht.

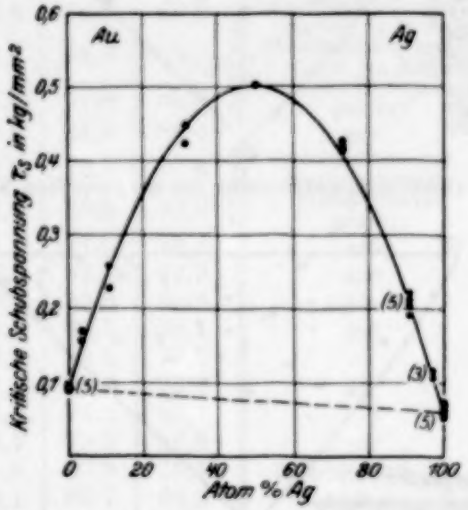


Fig. 7. Kritische Schubspannung von Gold-Silberkristallen.

Die ersten deutlichen Formänderungen nahmen mit steigender Last zunächst nur langsam zu, und in den Dehnungskurven bildete sich danach ein mehr oder weniger hoher Buckel aus (vgl. Fig. 8). Die Werte für diesen Buckel lagen wesentlich höher als die erwarteten Streckgrenzenwerte und streuten stark. Dagegen ergaben die Lasten, bei denen die ersten Formänderungen tatsächlich festgestellt wurden, den Erwartungen entsprechende Streckgrenzen. Diese Formänderungen wurden daher als reell angesehen und die Streckgrenzen dementsprechend angesetzt.

In Tabelle 2 sind die Streckgrenzen der Kristalle zusammengestellt und mit Hilfe der Umrechnungsfaktoren $\cos\varrho\cos\varphi$ (ϱ = Winkel Stabachse–Gleitrichtung, φ = Winkel Stabachse–Gleitflächennormale) in wirksame Schubspannungen τ_s umgerechnet, welche nach Schmid als die für den Gleitbeginn in Kristallen maßgebende Größe gelten*. Diese sind in Fig. 7 über der Konzentration in Atomprozenten aufgetragen.

* E. Schmid, Proc. Int. Congr. Appl. Mech. Delft 1925, S. 342—353.

Tabelle 2. Fließgrenze von Gold-Silberkristallen.

Silbergehalt		Kristall	Zugspannung an der Fließgrenze σ_s	Umrechnungsfaktor $\cos\varrho\cos\varphi$	Kritische Schubspannung τ_s	Bemerkungen
At.-%	Gew.-%	Nr.	kg/mm²		kg/mm²	
0	0	1	0,193	0,498	0,096	
0	0	3	0,178	0,499	0,089	
0	0	5	0,205	0,423	0,087	
0	0	6	0,187	0,482	0,090	unsicher
0	0	40	0,236	0,404	0,095	
					0,091	Mittelwert
3,5	2	9	0,330	0,469	0,155	
3,5	2	10	(0,385)	0,500	(0,192)	gestört
3,5	2	33	0,338	0,500	0,169	
					0,162	Mittelwert
10	6	7	0,552	0,466	0,257	
10	6	8	(0,582)	0,487	(0,284)	gestört
10	6	26	0,485	0,466	0,226	
					0,242	Mittelwert
31	20	11	0,895	0,500	0,448	
31	20	30	0,928	0,456	0,423	
					0,436	Mittelwert
50	35,5	46	1,03	0,487	0,502	
73	60	18	0,905	0,471	0,426	
73	60	29	0,905	0,455	0,412	
73	60	42	0,850	0,493	0,419	
					0,419	Mittelwert
91	85	22	0,442	0,500	0,221	
91	85	23	0,387	0,492	0,190	
91	85	48	0,409	0,498	0,203	
91	85	49	0,441	0,459	0,203	
91	85	51	0,529	0,399	0,211	
					0,206	Mittelwert
97	95	20	0,240	0,485	0,116	
97	95	36	0,260	0,443	0,115	
97	95	44	0,229	0,461	0,106	
					0,112	Mittelwert
100	100	14	0,143	0,464	0,066	
100	100	17	(0,156)	0,472	(0,074)	gestört
100	100	34	0,145	0,451	0,065	
100	100	35	0,107	0,479	0,051	
100	100	41	0,132	0,438	0,058	
					0,060	Mittelwert

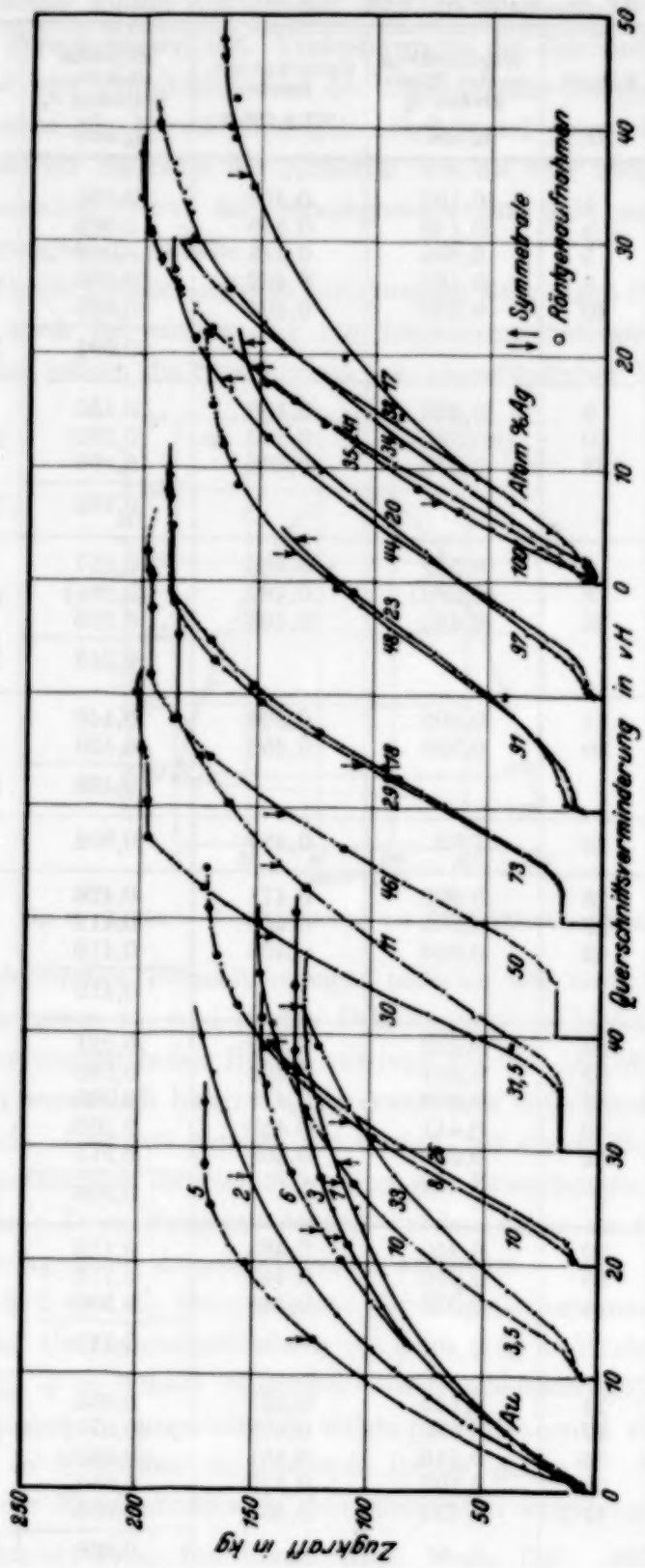


Fig. 8. Last-Querschnittskurven von Gold-Silberkristallen.

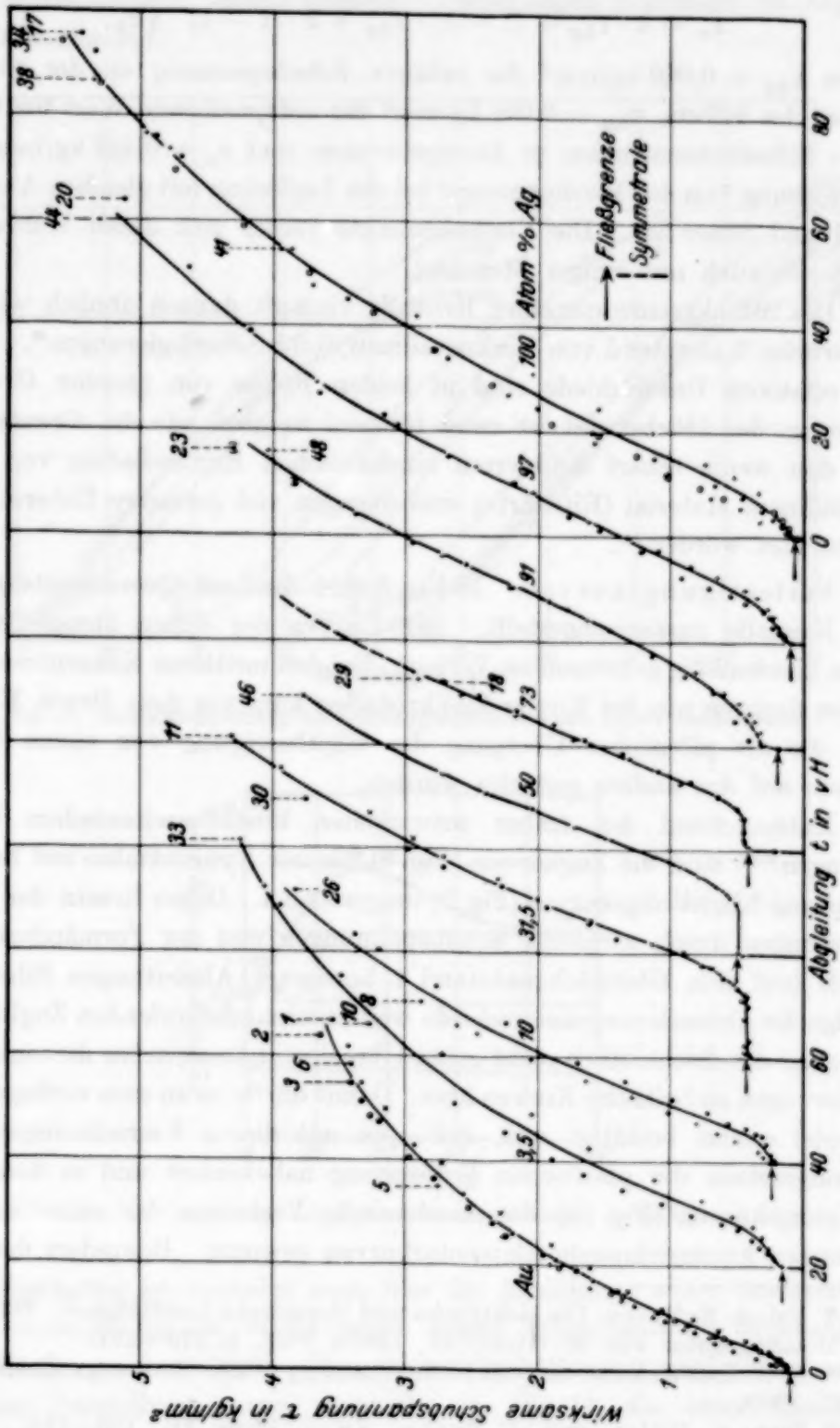


Fig. 9. Schubspannung-Ableitungskurven von Gold-Silberkristallen.

Die stark durchgezogene Kurve in Fig. 7 ist eine Parabel von der Form

$$\tau_s = k \cdot \tau_{Ag} + (1 - k) \cdot \tau_{Au} + k \cdot (1 - k) \cdot 4\,\tau_0,$$

worin $\tau_{Ag} = 0{,}060$ kg/mm² die mittlere Schubspannung an der Streckgrenze des Silbers, $\tau_{Au} = 0{,}091$ kg/mm² der entsprechende Wert für Gold, k die Silberkonzentration in Atomprozenten und $\tau_0 = 0{,}427$ kg/mm² die Abweichung von der Mischungsregel bei der Legierung mit gleichen Anteilen Gold und Silber ist. Die Versuchspunkte passen sich dieser Kurve gut an, wenn auch mit einiger Streuung.

Die Streckgrenze einzelner Kristalle verläuft danach ähnlich wie der elektrische Widerstand von feinkristallinen Gold-Silberlegierungen*. Auch die relativen Unterschiede sind in beiden Fällen von gleicher Größenordnung, der Höchstwert ist rund fünfmal so groß wie die Grenzwerte. Bei den wenig scharf definierten mechanischen Eigenschaften von vielkristallinem Material (Ritzhärte) sind dagegen viel geringere Unterschiede beobachtet worden**.

Verfestigungskurven. In Fig. 8 sind die Last-Querschnittskurven der Kristalle zusammengestellt. Die Kurven der reinen Metalle zeigen einen gleichmäßig gekrümmten Verlauf. Bei den mittleren Konzentrationen treten dagegen wie bei Kupfer-Zinkkristallen kurz vor dem Bruch Knicke auf, die als plötzlicher Übergang der Gleitbewegung von einem Gleitsystem auf das andere gedeutet wurden.

Entsprechend den früher entwickelten kristallmechanischen Überlegungen*** sind die Zugkurven (Fig. 8) bis zur Symmetralen auf Schubspannung-Abgleitungskurven (Fig. 9) umgerechnet. Dieser Ersatz der Zugspannungen durch wirksame Schubspannungen und der Formänderungen durch (auf den Gleitflächenabstand 1 bezogene) Abgleitungen führt die infolge der Orientierungsunterschiede weit auseinanderlaufenden Zugkurven mit einer durchschnittlich recht guten Übereinstimmung in für die einzelnen Legierungen einheitliche Kurven über. Damit dürfte es an dem vorliegenden Beispiel erneut bestätigt sein, daß man mit diesen Umrechnungen den Grundgesetzen der plastischen Verformung nahekommt und in den Verfestigungskurven (Fig. 10) das mechanische Verhalten der einzelnen Legierungen kennzeichnende Elementarkurven gewinnt. Besonders deutlich

* Vgl. A. Schulze, Die elektrische und thermische Leitfähigkeit. Bd. II, 2 der Metallographie von W. Guertler, Berlin 1925, S. 270—274.

** N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuzny, ZS. f. anorg. Chem. **60**, 1—37, 1908.

*** Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 103—115, 1927; R. Karnop und G. Sachs, ebenda **41**, 116—139, 1927.

wird dies an den Kurven des Goldes in Fig. 8 und 9. Nur bei den silberreichen Legierungen treten größere Abweichungen besonders zu Beginn der Dehnung auf.

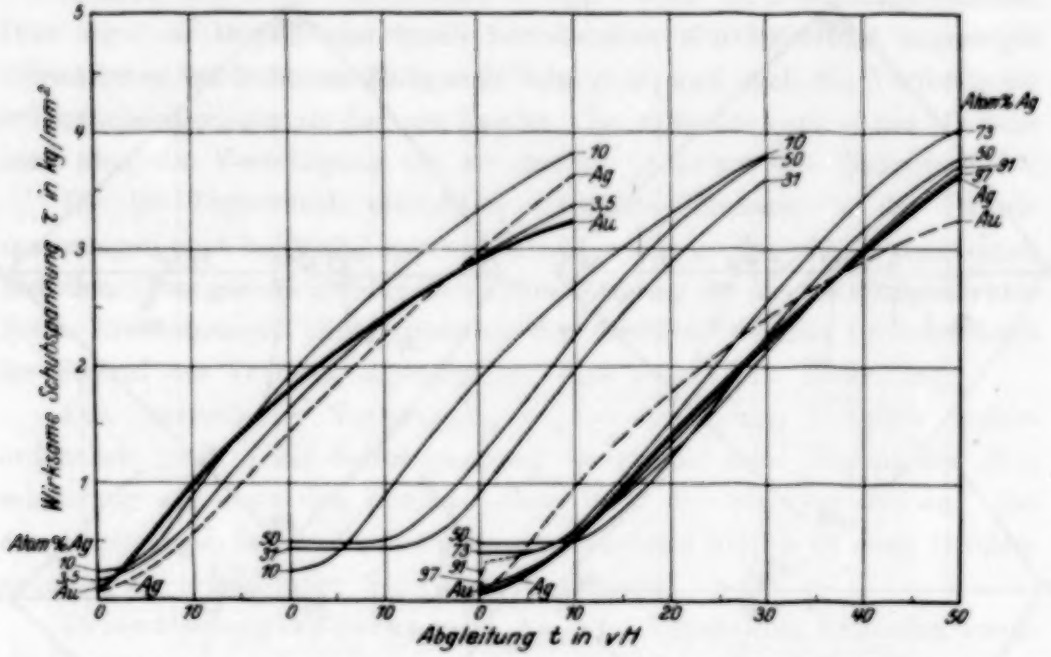


Fig. 10. Zusammenstellung der Verfestigungskurven von Gold-Silberkristallen.

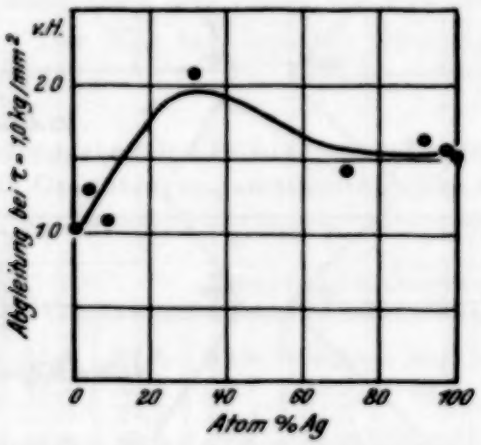


Fig. 11. Abgleitung bei gleicher Schubspannung $\tau = 1{,}0$ kg/mm².

Eigenartig ist zunächst auch hier die Ausbildung eines horizontalen Kurvenzweiges an der Streckgrenze, dessen Länge bei etwa 30 At.-% Ag ein Maximum durchläuft. Von diesen Verhältnissen gewinnt man eine gewisse Vorstellung, wenn man wie in Fig. 11 die einer Spannung $\tau = 1{,}0$ kg/mm² zugehörigen Abgleitungen über der Konzentration aufträgt.

Die Kurve von Gold krümmt sich weiterhin bei stärkeren Abgleitungen ziemlich stark, während die des Silbers allmählich steiler wird und sich dann weniger krümmt. Bei den Legierungen mittlerer Konzentration ver-

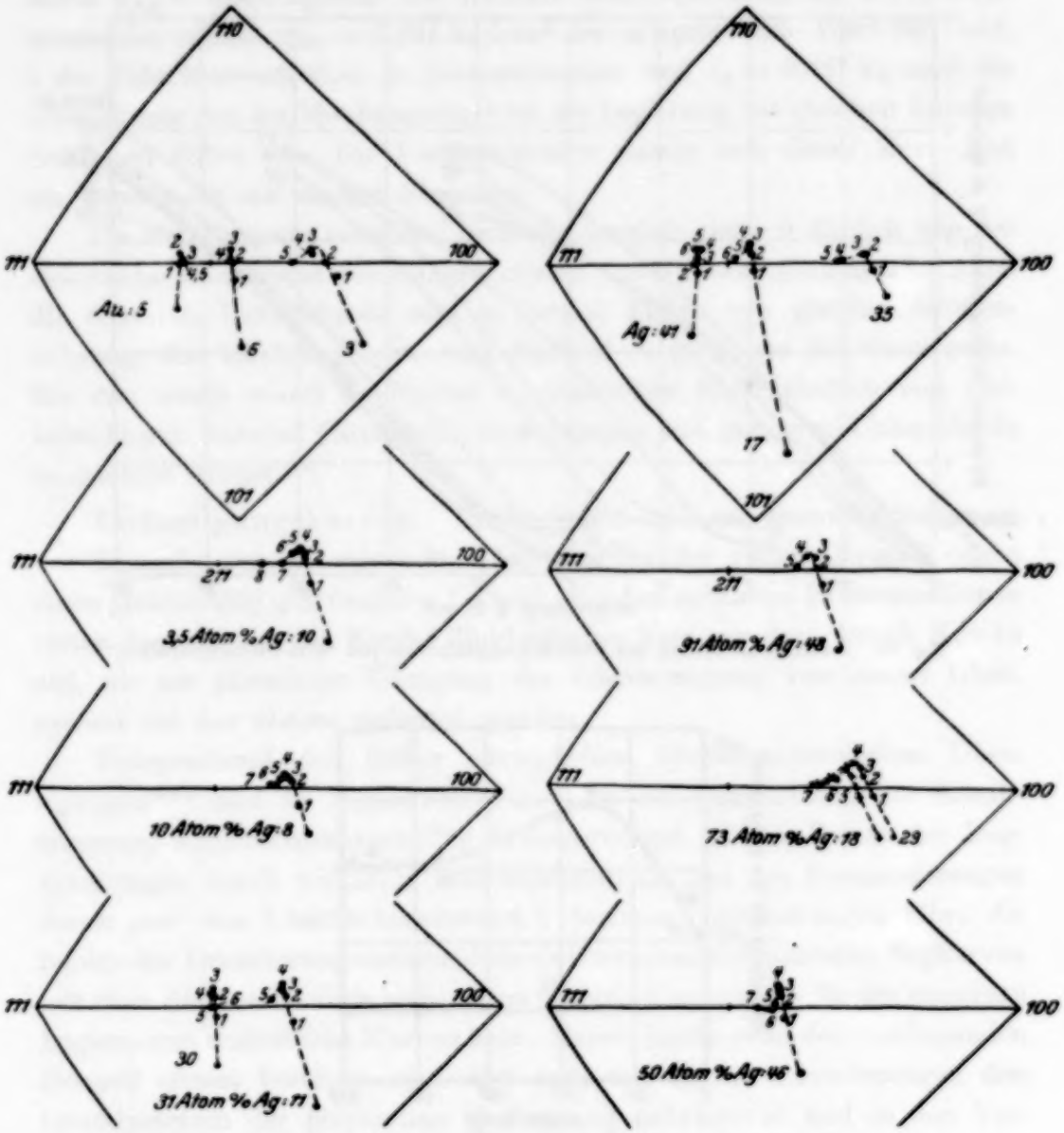


Fig. 12. Änderung der Stabachsenorientierung von Gold-Silberkristallen während des Zugversuches.

laufen die Verfestigungskurven im ganzen noch etwas steiler als die des Silbers und über ein längeres Stück fast gerade. Trotz des anfänglichen Zurückbleibens der Spannung führen sie dabei zu höheren Gleitwiderständen. Dadurch erklärt sich die aus technischen Untersuchungen bekannte Tatsache, daß Festigkeit und Härte der Kristallhaufwerke, d. h. mittlere

Gleitwiderstände bei verhältnismäßig großen und im Vergleich zum Zugversuch an Einzelkristallen verwickelten Verformungen, bei Legierungen mittlerer Zusammensetzung Höchstwerte durchlaufen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse übrigens auch bei α-Messingkristallen. Hier wird zu Beginn die durch horizontalen Kurvenverlauf angezeigte Schwächung bei höherem Zinkgehalt sehr groß, und auch die Verfestigung ist zunächst geringer als die von Kupfer. Im weiteren Verlauf des Gleitens wird aber die Verfestigung um so stärker, je höher der Zinkgehalt ist.

Die im Zugversuch erreichten absoluten Höchstwerte der Schubspannungen sind bei den Legierungen nur wenig größer als bei den reinen Metallen. Das gleiche gilt für die größte Steigung der Verfestigungskurven. Beide Erscheinungen sind gegenüber den kennzeichnenden Unterschieden im Verlauf des Verfestigungsvorgangs ohne wesentliche Bedeutung.

Das Ausmaß der Verfestigung ist bei den reinen Metallen außerordentlich groß. Die Schubspannung steigt bis zum Beginn der Einschnürung auf etwa den hundertfachen Wert der Streckgrenze an. Bei den Legierungen ist die Verfestigung entsprechend der bis zu einer Größenordnung höher liegenden Streckgrenze geringer.

Orientierungsänderungen. An einer Anzahl von Kristallen wurde die Orientierung nach geeigneten Dehnungsstufen verfolgt. Die Genauigkeit beträgt rund 0,5°. Das Ergebnis in Fig. 12 zeigt, daß nicht nur die Legierungen, sondern auch Gold und Silber die Symmetrale in erheblichem Maße überschreiten. Der Weg bei einfacher Gleitung bleibt in der Regel ganz wie bei Messingkristallen um ein Geringes hinter der Berechnung zurück.

Tabelle 3. Dehnungsstufen bei röntgenographischer Verfolgung der Orientierungsänderung (Fig. 12).

Silbergehalt At.-%	Kristall Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
		Querschnittsverminderung in %							
0	3	21,4	27,4	37,0	38,5	50,8			
0	5	12,2	19,6	24,7	28,3	33,8			
0	6	20,0	27,7	35,4	41,3				
3,5	10	16,8	23,5	27,1	31,0	35,4	39,8	~ 44	~ 51,5
10	8	10,9	18,8	22,4	26,8	31,0	34,5	~ 37	
31	11	22,9	30,2	34,3	37,8	44,9			
31	30	18,6	22,8	27,1	30,3	34,8	39,9		
50	46	16,6	24,5	27,7	31,7	37,6	40,2	54,2	
73	18	12,6	16,6	20,5	24,6	34,7	—		
73	29	12,7	19,2	22,8	27,8	37,3	37,8	—	
91	48	19,3	28,4	31,8	35,1	41,9			
100	17	34,6	38,9	39,8	42,4	~ 46,2	47,5		
100	35	8,0	13,8	16,0	35,5	37,9			
100	41	17,3	22,2	25,7	28,2	30,4	30,7	33,6	37,6

Die Unsymmetrie, die sich in der Überschreitung der Symmetralen, (Fig. 12) kennzeichnet, entspricht einem Verfestigungsunterschied zwischen der zuerst wirksamen Gleitfläche und der an der Symmetrale ihr geometrisch gleichwertigen Gleitfläche. Der größte beobachtete Verfestigungsunterschied steigt nach Fig. 13 von 6 bis 8% bei den reinen Metallen bis zu etwa 12% bei den Legierungen mittlerer Konzentrationen. Die durch das Gleiten hervorgerufene Unsymmetrie wird danach bei Gold-Silberlegierungen höchstens etwa halb so groß wie bei Zink-Kupferlegierungen. Danach ist also nur ein geringer Einfluß der Legierungsbildung auf die Verfestigungsunterschiede wirksamer und ruhender Gleitflächen erkennbar. Der Wert von Silber scheint etwas höher als der von Gold zu sein, das Maximum liegt näher zum Silber als zum Gold.

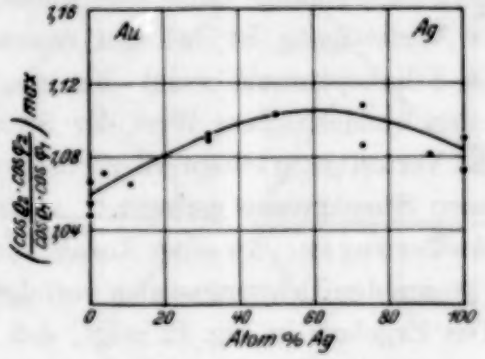


Fig. 13. Schwächung der ersten Gleitfläche gegenüber der zweiten.

Die Fig. 12 läßt jedoch noch erkennen, daß bei den reinen Metallen die Überschreitung der Symmetralen bei der weiteren Verformung nur allmählich abnimmt. Beide Gleitsysteme beteiligen sich danach annähernd zu gleichen Anteilen. Bei den Legierungen mittlerer Konzentration kehrt die Orientierungsänderung dagegen ihre Richtung ziemlich unvermittelt um, so daß die Symmetrale bald ein zweites Mal erreicht und vielleicht sogar überschritten wird. Dies entspricht einem plötzlichen Wechsel des Gleitsystems, worauf auch die Knicke in den Lastkurven (Fig. 8) hinweisen.

Einige Kristalle in der Nähe der Grenzlinie [101] — [111] wichen von dem bei einfacher Gleitung zu erwartenden Wege nach der Richtung [111] hin ab. Dies erklärt sich wohl aus dem Mitwirken des an sich nicht berechtigten Gleitsystems (1$\bar{1}$1), [011]*. Solche Kristalle wurden ebenfalls unberücksichtigt gelassen.

* J. Weerts, Forschungsarb. d. Ver. d. Ing. Heft 323, 1929; Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Phys. **55**, 581—620, 1929.

Einschnürung und Bruch. Die endgültige Einschnürung vollzieht sich bei den Gold-Silberkristallen in der Regel ähnlich wie bei Aluminium- und Kupferkristallen; die Bruchstücke zeigen dann die charakteristische Doppelschneide*. Bei mittleren Konzentrationen, silberreichen Legierungen und bei reinem Silber trat die Einschnürung ziemlich plötzlich auf. Während sie sich aber bei den mittleren Legierungen über die Stablänge hin zunächst noch ausglättete, erfolgte bei einigen Silber- und silberreichen Kristallen ein plötzlicher Einbruch. Unter knackenden und knarrenden Geräuschen bildeten sich zunächst örtlich kräftige, einseitige Gleitungen aus, wobei sich der elliptische Stab weiter stark abflachte. Im weiteren Verlauf des Bruchvorganges entstanden jedoch auch in diesen Fällen ähnliche Bruchformen wie sonst. Vollständig einseitige oder unregelmäßige Bruchformen, wie sie α-Messing zeigt**, sind hier in keinem Falle beobachtet worden.

Fig. 14 zeigt einige Einschnürungs- und Bruchformen der regelmäßigen und der abweichenden Art.

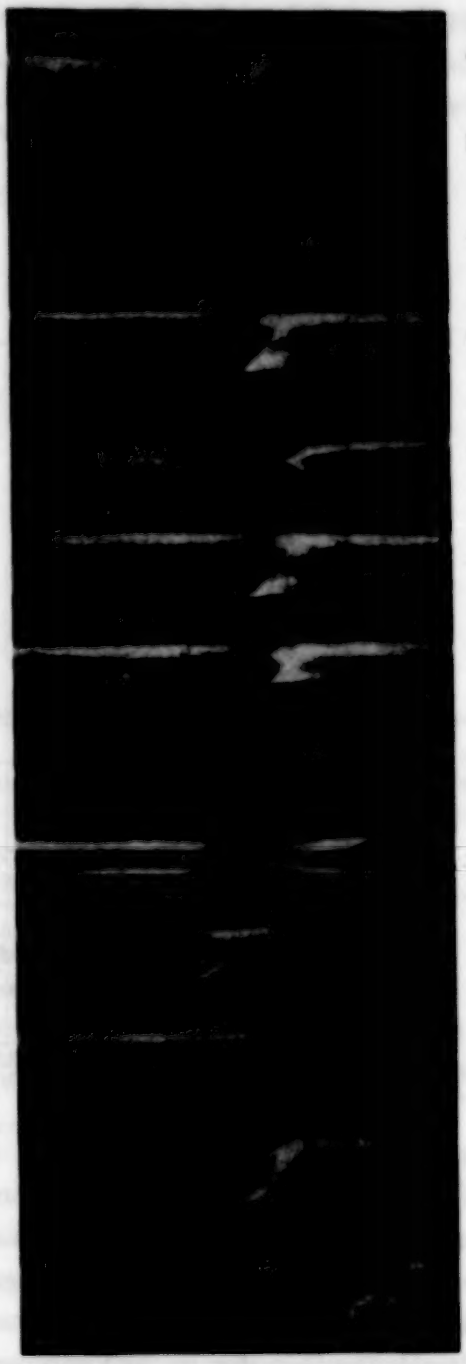


Fig. 14. Einschnürungs- und Bruchformen von Gold-Silberkristallen (etwa 1,5 mal vergrößert). Oben regelmäßige, unten abweichende Formen.

* R. Karnop u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116—139, 1927.

** M. Masima u. G. Sachs, ebenda **50**, 161—186, 1928.

Kupfer, Silber, Gold. Zur Vervollständigung des Bildes wurden noch gleichartige Versuche an zwei ebenfalls im Vakuum hergestellten Kupferkristallen angeschlossen. Fig. 15 und 16 zeigen das Ergebnis.

Gegenüber den früheren Versuchen* mit an der Luft erschmolzenen, etwa doppelt so dicken Kristallen finden sich folgende Abweichungen:

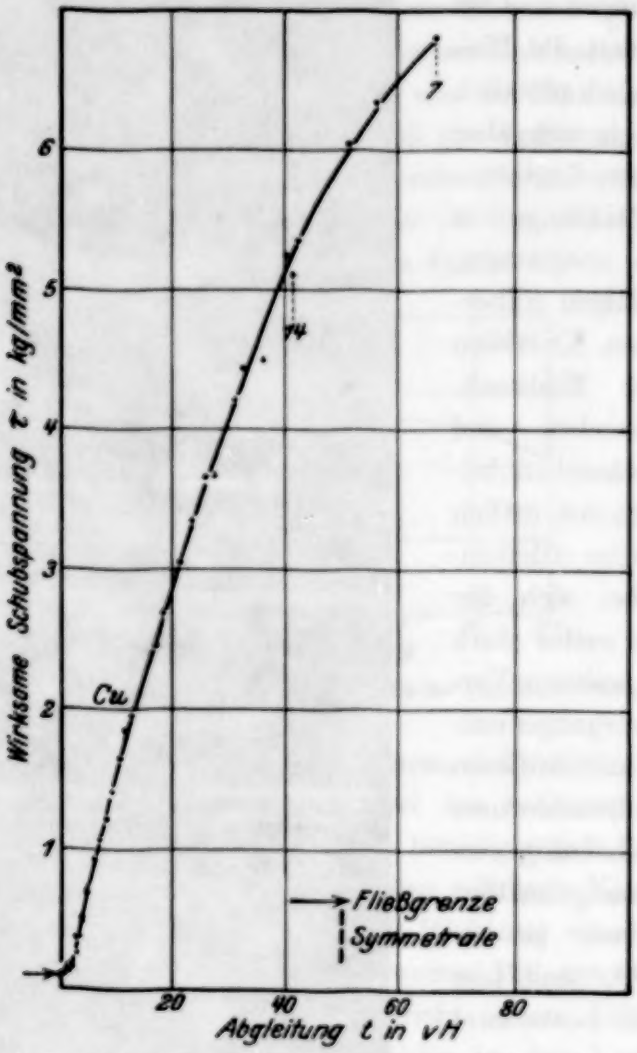
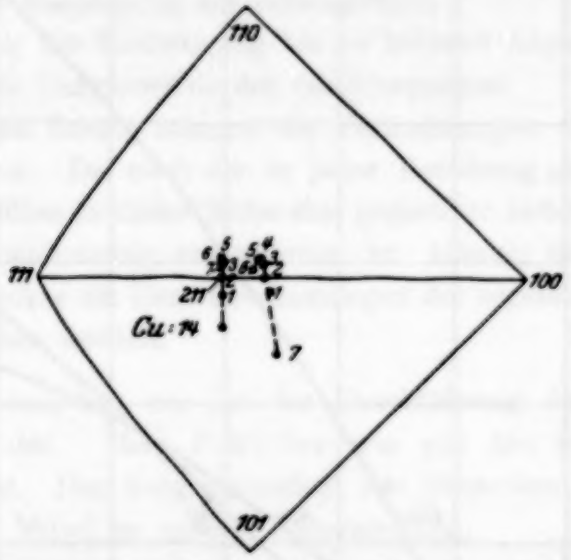


Fig. 15. Schubspannung-Abgleitungskurve von Kupferkristallen.

Die Streckgrenze liegt mit 0,10 kg/mm² nur etwa $^1/_4$ so hoch, die Verfestigungskurve in Fig. 15 verläuft, wie auch schon damals für günstiger orientierte Kristalle vermutet wurde, im ganzen etwas tiefer und weniger stark gekrümmt. Diese Unterschiede erklären sich zwanglos aus der besseren Beschaffenheit der im Vakuum erschmolzenen Kristalle. Ferner ist hier eine erhebliche Überschreitung der Symmetralen, entsprechend

* Frhr. v. Göler und G. Sachs, a. a. O.

einem maximalen Verfestigungsunterschied der beiden Gleitflächen um rund 9% nachgewiesen worden, während damals praktisch keine Störung der Gittersymmetrie festgestellt werden konnte. Diese letztere Tatsache kann aber durch die bei den dickeren, an der Luft erschmolzenen Kristallen festgestellten Fehler im Gitterbau hervorgerufen sein. Diese machten immerhin bis zu einigen Graden Orientierungsschwankungen aus, und es wäre denkbar, daß dadurch die nunmehr nachgewiesene Überschreitung der



Kristall	1	2	3	4	5	6	7	$\left(\frac{\cos\varrho_2 \cos\varphi_2}{\cos\varrho_1 \cos\varphi_1}\right)_{max}$
	Querschnittsverminderung in %							
Cu 7	17,5	22,8	26,3	28,5	31,1	37,0	—	1,096
Cu 14	10,6	18,2	22,7	24,9	27,1	28,2	35,8	1,094

Fig. 16. Änderung der Stabachsenorientierung von Kupferkristallen während des Zugversuches.

Symmetralen um rund 2° verhindert worden ist. Auch bei völlig einwandfreien Messingkristallen wären dann noch größere Werte, als damals gefunden, zu erwarten.

Die Verfestigungskurve von Kupfer verläuft nach Fig. 17 — abgesehen von dem Beginn — fast doppelt so hoch wie die von Silber und Gold. Die Krümmung der Kurven ist bei Gold von kleinen Abgleitungen an einsinnig zur Abszissenachse offen und ziemlich gleichmäßig; Kupfer zeigt eine etwas gestrecktere Kurve, und die Silberkurve krümmt sich über ein größeres Stück zur Ordinatenachse offen. In groben Zügen gehen diese Unterschiede im Kurvenverlauf auch schon aus früheren Versuchen von Elam hervor*

* C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 289—296, 1926.

Zusammenfassung. Die Bildung von Mischkristallen aus Silber und Gold ist mit ähnlichen, jedoch geringeren Eigenschaftsänderungen verbunden wie die von Zink mit Kupfer. Die Streckgrenze hat ein Maximum bei der Legierung mit gleichen Atomanteilen an Gold und Silber. Das der Streckgrenze folgende Gebiet verfestigungslosen Abgleitens ist am stärksten ausgesprochen bei goldreichen Legierungen. Bei größeren Ver-

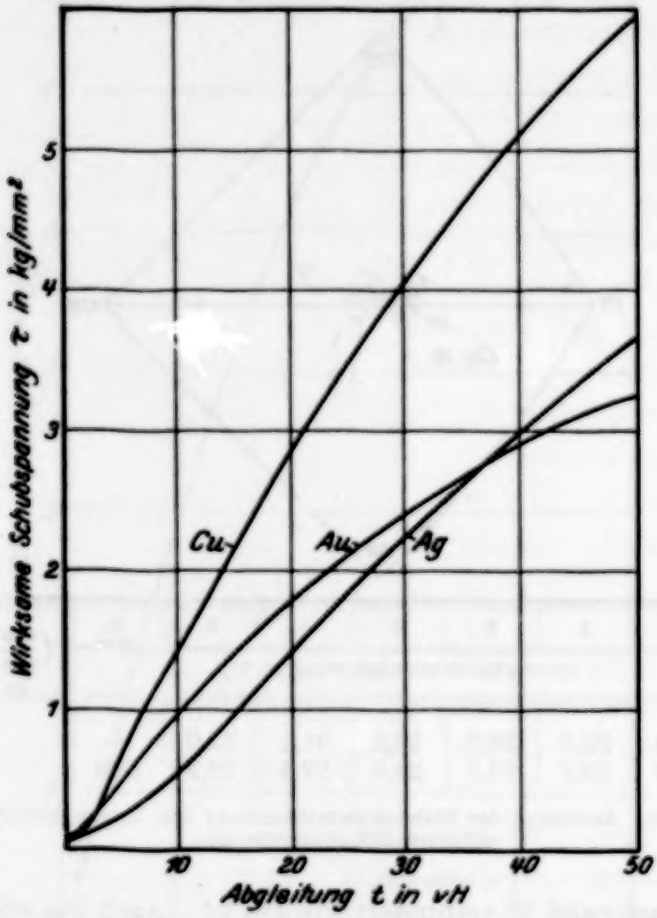


Fig. 17. Verfestigungskurven von Gold-, Silber- und Kupferkristallen.

formungen nimmt der Gleitwiderstand der Legierungskristalle mittlerer Konzentration stärker zu, als der der reinen Metalle. Der Verfestigungsunterschied zwischen der zuerst und der zuzweit wirksamen Gleitfläche hat einen — wenn auch nur schwach ausgeprägten — Höchstwert bei silberreichen Legierungen.

Silberkristalle zeigen, abgesehen von der sehr niedrigen Streckgrenze, einen ähnlichen Kurvenverlauf wie Legierungen von Gold mit geringem Silbergehalt. Kupferkristalle verfestigen sich fast doppelt so stark wie

Gold- und Silberkristalle. Ihr Kurvenverlauf liegt dem Charakter nach zwischen Gold und Silber, und zwar näher zu Gold.

Im ganzen ergeben sich nach den bisherigen Versuchen an zwei Legierungsreihen (auf der Basis Kupfer, Gold und Silber) als klar hervortretende Eigenschaftsänderungen bei Aufnahme eines Zusatzes (zu einem reinen Stoff) in fester Lösung:

1. Erhöhung der Streckgrenze,
2. schärfere Ausprägung der Streckgrenze,
3. Erhaltung der Verfestigung bis zu höheren Abgleitungen,
4. verstärkte Unsymmetrie des Gleitvorganges.

Bei geringem Zusatz nehmen die Veränderungen etwa entsprechend dessen Menge zu. Da nach der in jeder Beziehung großen Ähnlichkeit von Gold und Silber in dieser Reihe eine gegenüber anderen Fällen geringe gegenseitige Beeinflussung anzunehmen ist, können diese Eigenschaftsänderungen offenbar als Grunderscheinungen der sogenannten Legierungshärtung angesehen werden.

Herr W. Riem hat uns bei der Durchführung der Versuche weitgehend unterstützt. Herr P. Möller war mit den röntgentechnischen Arbeiten betraut. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanken wir die Mittel zu unserer Untersuchung.

Das Bogenspektrum der Radiumemanation.

Von **Ebbe Rasmussen** in Kopenhagen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1930.)

Es wurde das Spektrum der Radiumemanation photographiert und ausgemessen. Mit abwechselndem Zusatz von Helium, Neon und Argon gelingt es, zwischen Bogen- und Funkenlinien zu unterscheiden. Im Bogenspektrum wurden 115 Linien gefunden und 110 Linien klassifiziert. Die Serienanalyse gab sechs p-Termfolgen, sechs Folgen von d-Termen, drei x-Termen und vier s-Termen. Außerdem wurden die Resonanzlinien photographiert, mit deren Hilfe der Grundterm und die Ionisierungsspannung 10,689 Volt bestimmt wurden.

In einer vorläufigen Mitteilung in den Naturwissenschaften* habe ich über die Hauptserien im Bogenspektrum der Radiumemanation berichtet. Diese Serien zugleich mit der Entdeckung der Resonanzlinien gestatteten, den Grundterm zu berechnen. Seitdem habe ich die Analyse weitergeführt, und es ist jetzt möglich, darüber ausführlich zu berichten.

Die Lichtquelle. Wenn man das Spektrum der Radiumemanation in einer Geisslerröhre zu erzeugen versucht, stößt man auf große Schwierigkeiten. Erstens sind die zur Verfügung stehenden Mengen ausnehmend klein, indem 1 Curie nur 0,66 mm³ bei 0° und 760 mm Druck füllt, was einem Gewicht von etwa $6{,}5 \cdot 10^{-6}$ g entspricht. Um das Bogenspektrum dieser Menge zu bekommen, muß dann eine Geisslerröhre von nur 50 bis 100 mm³-Volumen verwendet werden, welche keine große Lichtstärke geben kann.

Zweitens wird die Emanation sehr schnell in der Röhre okkludiert, wodurch die Expositionszeit sehr begrenzt wird. Zugleich kann man das Bogenspektrum nur während des Anfangs der Entladung rein erhalten, weil die Funkenlinien stark herauskommen, wenn der Druck niedriger wird. Dadurch wird die Tatsache erklärt, daß Lind, Moore und Nyswander** nicht so viele Linien fanden wie Rutherford und Royds***, oder wie in den Arbeiten von Royds**** und Watson† mitgeteilt sind. Visuelle Beobachtungen von kleinen Geisslerröhren gaben mir Anlaß, zu vermuten, daß die von Lind, Moore und Nyswander beobachteten

* Ebbe Rasmussen, Die Naturwissensch. **18**, 84, 1930.
** S. C. Lind, R. B. Moore und R. E. Nyswander, Astrophys. Journ. **54**, 285, 1921.
*** E. Rutherford und T. Royds, Phil. Mag. (6) **16**, 313, 1908.
**** T. Royds, Phil. Mag. **17**, 202, 1909.
† H. E. Watson, Proc. Roy. Soc. London (A) **83**, 50, 1910.

Linien hauptsächlich Bogenlinien wären, weil diese Linien während der ganzen Entladungszeit sichtbar waren, die übrigen Linien dagegen erst im Laufe der Exposition herauskommen. Daß solche kleinen Röhren dann für das Bogenspektrum wenig brauchbar sind, geht aus einer Arbeit von S. Wolf* hervor, die überhaupt kaum eine einzige Linie enthält, welche laut meiner Analyse zum Bogenspektrum gehört.

Diese Nachteile können zum Teil vermieden werden, wenn die Emanation als geringfügige Beimengung in Helium, Neon oder Argon in einer Geisslerröhre von gewöhnlichen Dimensionen angeregt wird. Die Röhre hatte eine Form, wie Fig. 1 zeigt.

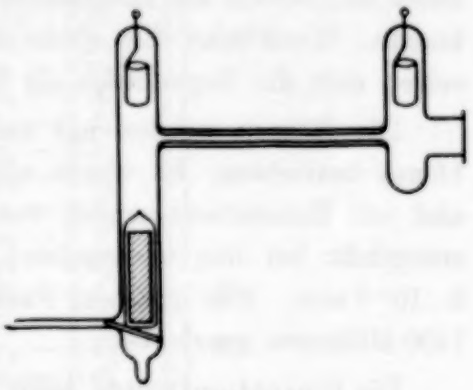


Fig. 1.

Eine kleine Röhre mit Radiumemanation wurde vor der Füllung mit dem Zusatzgas in der Seitenröhre angebracht, welche dann zugeschmolzen wurde. Dann wurde die Spektralröhre evakuiert, mit dem Zusatzgas gefüllt und abgeschmolzen. Man photographierte nun zuerst das Spektrum des Zusatzgases allein; dann wurde die Emanationsröhre mit Hilfe eines kleinen Metallstäbchens von etwa 10 g Gewicht zerbrochen. Der Stab ist in einer geschlossenen Glasröhre angebracht, um Gasabgabe zu verhindern. Wenn man dann wieder eine Aufnahme macht, kann man sofort die Emanationslinien identifizieren. Die Lichtanregung durch Edelgasatome ist häufig untersucht worden**, namentlich in den Arbeiten aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Hier handelt es sich jedoch um die Anregung in einer Hohlkathode***, wo namentlich die Fremdgasionen angeregt werden. Wie Frerichs gezeigt hat, findet auch eine kräftige Anregung in der positiven Säule statt, und zwar hauptsächlich der Fremdgasatome. Hiernach darf man annehmen, daß es möglich wäre, diese Anregungsmethode für das Bogenspektrum der Emanation zu verwenden. Außerdem ist die Anregung durch den tiefsten metastabilen Zustand der Edelgasatome begrenzt, so daß z. B. in Argon nur Linien angeregt werden, deren Anregungsspannungen geringer als 11,5 Volt sind. Durch diese

---

* S. Wolf, ZS. f. Phys. **48**, 790, 1928.

** T. R. Merton und J. W. Nicholson, Proc. Roy. Soc. London (A) **96**, 112, 1919.

*** F. Paschen, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1927, S. 207, Nr. 29. R. Frerichs, Ann. d. Phys. **85**, 362, 1928.

Methode wird es dann möglich, zwischen Bogen- und Funkenlinien zu unterscheiden. Man darf nämlich erwarten, daß mit Argonzusatz nur die Bogenlinien der Emanation herauskommen, während mit Neon und Helium auch Funkenlinien auftreten. Die Serienanalyse bestätigte diese Annahme vollständig.

Auch auf den Neon- und Heliumaufnahmen konnte zwischen Bogen- und Funkenlinien unterschieden werden. Es zeigte sich nämlich, daß die Funkenlinien nur in der Kapillare angeregt wurden, während die Bogenlinien namentlich am kathodischen Ende der positiven Säule stark herauskamen. Wenn man dies Ende dem Spektrographen am nächsten bringt, zeigen sich die Bogenlinien als lange, die Funkenlinien als kurze Linien.

Die Röhren wurden mit einer Gleichstrommaschine und mit 10 bis 15 mA betrieben. Es wurde mit einem Edelgasdruck von 5 bis 10 mm und mit Emanationsmengen von 200 bis 500 Millicurie gearbeitet. Dies entspricht bei den verwendeten Röhren einem Partialdruck von 1 bis $2 \cdot 10^{-3}$ mm. Nur in einem Falle wurde mit einer Emanationsmenge von 1400 Millicurie gearbeitet.

Die Emanation wurde nach dem von Rutherford angegebenen Verfahren durch Ausfrieren mit flüssiger Luft gereinigt.

Diese Anregungsmethode erwies sich als sehr brauchbar, um das Emanationsspektrum mit reicher Serienentfaltung zu bekommen. Nur in einer Beziehung nützte der Edelgaszusatz nichts, nämlich gegen die Okklusion während der Entladung. Nach 2 bis 3 Stunden waren jedesmal die letzten Spuren des Emanationsspektrums verschwunden, und die Okklusion konnte auf keine Weise verhindert werden.

Deshalb konnte das Spektrum nur mit relativ lichtstarken Spektrographen photographiert werden. Ein Versuch mit einem großen Rowlandschen Konkavgitter lieferte nur die beiden starken Linien 4307 und 4349 mit hinreichender Intensität.

Der Neonzusatz gab jedesmal die größte Intensität; jedoch wurden auch stets Aufnahmen mit Argon und Helium gemacht, um zu verhindern, daß Linien wegen Koinzidenz mit starken Edelgaslinien übersehen wurden.

Im sichtbaren und ultraroten Spektralgebiet wurde ein lichtstarker Plangitterspektrograph mit einer Dispersion von 17 Å/mm angewendet. Das ultrarote Spektrum wurde auf Neocyaninplatten photographiert. Das ultraviolette Spektrum wurde mit einem großen Quarzspektrographen von Hilger photographiert. Die Linien wurden teils gegen Edelgaslinien, teils gegen Eisennormalen gemessen. Die Genauigkeit beträgt mindestens 0,1 Å,

Tabelle 1.

J	λ	ν	Kombination	Bemerkung
5	9327,3	10718,3	$s_4 - 2\,p_9$	
0	8675,5	11523,6	$2\,p_9 - 4\,d_4$	
0	8640	11571		
100	8599,97	11624,7	$s_5 - 2\,p_{10}$	R
100	8270,97	12087,2	$s_5 - 2\,p_9$	
100	8099,51	12343,0	$s_4 - 2\,p_7$	
100	7809,78	12800,9	$s_4 - 2\,p_6$	
300	7449,91	13419,5	$s_5 - 2\,p_8$	
100	7268,1	13755,0	$s_4 - 2\,p_5$	LMN
200	7055,43	14169,6	$s_5 - 2\,p_6$	
20	6998,89	14284,0	$s_2 - 5\,X$	
5	6944,00	14396,9	$2\,p_6 - 6\,d_5$	
10	6891,12	14507,4	$2\,p_6 - 6\,d'_1$	
10	6837,10	14622,0	$2\,p_9 - 5\,d_2$	R
5	6808,08	14684,5	$s_2 - 6\,X$	
6	6806,58	14687,7	$s_2 - 6\,Y$	
4	6762,53	14783,3	$2\,p_9 - 5\,d_5$	
20	6751,73	14807,0	$2\,p_9 - 5\,d_4$	W
4	6730,08	14854,6	$2\,p_7 - 6\,d_5$	
8	6704,22	14911,9	$2\,p_9 - 5\,d''_1$	R
4	6699,35	14922,7	$2\,p_7 - 6\,d''_1$	
6	6669,57	14989,4	$2\,p_{10} - 5\,d_6$	
10	6627,14	15085,3	$2\,p_{10} - 5\,d_2$	W
9	6606,40	15132,7	$2\,p_8 - 6\,d'_4$	W
5	6595,78	15157,0		
5	6594,66	15159,6	$2\,p_8 - 6\,d_4$	
10	6557,45	15245,6	$2\,p_{10} - 5\,d_5$	
3	6552,53	15257,1	$2\,p_8 - 6\,d'_1$	
5	6502,51	15374,4	$2\,p_{10} - 5\,d''_1$	
2	6500,20	15379,9	$2\,p_6 - 7\,d_5$	
5	6472,08	15446,7	$2\,p_6 - 7\,d''_1$	
5	6448,40	15503,4	$2\,p_9 - 4\,s_5$	
2	6442,70	15517,1	$s_2 - 7\,X$	
3	6442,03	15518,8	$s_2 - 7\,Y$	
4	6426,73	15555,7	$2\,p_8 - 5\,s_5$	
5	6421,49	15568,4		
6	6380,40	15668,7	$s_3 - 6\,X$	
1	6312,11	15838,2	$2\,p_7 - 7\,d_5$	
3	6296,30	15878,0	$2\,p_7 - 7\,d''_1$	R
6	6261,46	15966,3	$2\,p_{10} - 4\,s_5$	
2	6231,15	16044,0	$2\,p_6 - 8\,d'_1$	
1	6225,86	16057,6	$s_2 - 8\,Y$?	
6	6200,76	16122,6	$2\,p_8 - 7\,d'_4$	
2	6194,91	16137,8	$2\,p_8 - 7\,d_4$	
2	6172,23	16197,1	$2\,p_8 - 7\,d'_1$	
2	6101,72	16384,3	$2\,p_8 - 6\,s_5$	
2	6099,83	16389,4	$2\,p_9 - 6\,d_2$	
1	6066,55	16479,3	$2\,p_9 - 6\,d_5$	
1	6064,75	16484,2	$2\,p_7 - 8\,d''_1$	
10	6061,92	16491,9	$2\,p_9 - 6\,d_4$	
2	6058,50	16501,7	$s_3 - 7\,X$	
5	6041,90	16546,5	$2\,p_9 - 6\,d''_1$	
4	5969,80	16746,4	$2\,p_8 - 8\,d'_4$	

J	λ	ν	Kombination	Bemerkung
5	5951,51	16797,8	$2p_{10} - 6d_6$	
5	5932,51	16851,6	$2p_{10} - 6d_2$	
4	5900,82	16942,1	$2p_{10} - 6d_5$	
2	5824,20	17165,0	$2p_8 - 9d'_4$	
2	5761,7	17351	$2p_{10} - 5s_5$	
5	5722,57	17469,8	$2p_9 - 7d_4$	
3	5711,88	17502,5	$2p_9 - 7d''_1$	
2	5643,05	17716,0	$2p_9 - 6s_5$	
3	5606,91	17830,2	$2p_{10} - 7d_6$	R
4	5595,46	17866,7	$2p_{10} - 7d_2$	
3	5577,28	17924,9	$2p_{10} - 7d_5$	
3	5526,93	18088,2	$2p_9 - 8d_4$	
1	5520,51	18109,2	$2p_9 - 8d''_1$	
1	5499,78	18177,5	$2p_{10} - 6s_5$	
2	5402,55	18504,7	$2p_9 - 9d_4$	
1	5390,4	18546,3	$2p_{10} - 8d_5$	
5	4749,27	21050,0	$s_4 - 3p_{10}$	
30	4721,69	21172,9	$s_4 - 3p_9$	Royds: 4721,70
50	4609,42	21688,7	$s_4 - 3p_7$	Royds: 4609,40
50	4577,80	21838,5	$s_4 - 3p_6$	Royds: 4577,77
50	4508,49	22174,4	$s_4 - 3p_5$	RR
50	4459,24	22419,0	$s_5 - 3p_{10}$	
40	4434,97	22541,7	$s_5 - 3p_9$	
100	4349,55	22984,4	$s_5 - 3p_8$	Mit Konkavgitter gemessen
7	4335,71	23057,8	$s_5 - 3p_7$	W
80	4307,74	23207,5	$s_5 - 3p_6$	RR Mit Konkavgitter gemessen
3	4227,33	23648,8	$s_4 - 4X$	R
10	4226,04	23656,2	$s_4 - 4Y$	RR
20	4166,28	23995,5		Funkenlinie?
1	3997,18	25010,5	$s_4 - 4p_{10}$	
1	3995,70	25019,8	$s_5 - 4X$	
4	3994,76	25025,7	$s_5 - 4Y$	R
3	3988,98	25062,0	$s_4 - 4p_9$	
5	3978,83	25125,9	$s_5 - 4Z$	RR
10	3952,2	25295,2	$s_4 - 4p_7$	
10	3941,70	25362,6	$s_4 - 4p_6$	
10	3917,46	25519,5	$s_4 - 4p_5$	
5	3814,5	26208,3	$s_4 - 5Y$	R
5	3789,59	26380,7	$s_5 - 4p_{10}$	
5	3782,27	26431,7	$s_5 - 4p_9$	
20	3753,5	26634,2	$s_5 - 4p_8$	
3	3749,5	26662,7	$s_5 - 4p_7$	RR
10	3739,86	26731,4	$s_5 - 4p_6$	
3	3690,11	27091,8	$s_4 - 5p_7$	
3	3684,97	27129,6	$s_4 - 5p_6$	
3	3673,33	27215,5	$s_4 - 5p_5$	
1	3625,15	27577,2	$s_5 - 5Y$	
1	3623,2	27592,1	$s_4 - 6Y$	
3	3618,60	27627,2	$s_5 - 5Z$	R
1	3555,24	28119,5	$s_4 - 6p_7$	
1	3552,36	28142,3	$s_4 - 6p_6$	
2	3545,64	28195,6	$s_4 - 6p_5$	
2	3531,40	28309,1	$s_5 - 5p_{10}$	
2	3528,30	28334,2	$s_5 - 5p_9$	

J	λ	ν	Kombination	Bemerkung
5	3514,62	28444,8	$s_5 - 5p_8$	R
4	3507,92	28498,8	$s_5 - 5p_6$	R
1	3448,55	28989,4	$s_5 - 6Z$	R
3	3391,27	29479,0	$s_5 - 6p_8$	R
2	3387,52	29511,7	$s_5 - 6p_6$	R
2	3318,44	30126,0	$s_5 - 7p_8$	R
1	3316,14	30146,9	$s_5 - 7p_6$	R
5	3235,83	30895,1		R

ausgenommen für einzelne schwache ultrarote Linien, die nur mit breitem Spalt photographiert werden konnten.

Die vorstehende Tabelle 1 enthält alle diejenigen Linien, die als Bogenlinien erkannt wurden. Die meisten Linien sind neu beobachtet. Nur die starken violetten Linien und einige rote Linien waren früher bekannt. Nur eigene Messungen sind aufgeführt. In der letzten Kolonne bedeutet RR: Rutherford und Royds, W: Watson, LMN: Lind, Moore und Nyswander und R: Rasmussen. Die Bezeichnungen beziehen sich auf die ersten Beobachter der betreffenden Linien.

Die Serienanalyse. Wie früher mitgeteilt, gelingt die Serienanalyse durch Aufsuchen von Linien mit der $s_4 s_5$-Aufspaltung 1369,0. Seitdem sind viele Linien der Hauptserien neu gemessen, und eine genauere Grenze ist gefunden. Dies geschah durch Auffinden der Nebenserien im roten Spektralgebiet, welches durch Aufsuchen von Linien mit den $2p_k$-Aufspaltungen gelang. Von den Nebenserien haben namentlich die Serien md_4 und md'_4 einen regelmäßigen Verlauf und wurden zu der genauen Bestimmung der Grenze verwendet. Es ergaben sich die Werte $2p_8 = 18656{,}4$ und $2p_9 = 19988{,}7$ und unter Verwendung der Linien $s_5 - 2p_8 = 7449{,}91$ und $s_5 - 2p_9 = 8270{,}97$ der Wert $s_5 = 32072{,}5$, an welchen alle die übrigen Terme angeschlossen wurden.

Diese Grenze ist 3,4 Einheiten kleiner als der früher mitgeteilte Wert und dürfte bis auf 1 Einheit richtig sein.

Außer den Nebenserien sind auch sehr wasserstoffähnliche Serien gefunden, die mit X, Y und Z bezeichnet wurden, ähnlich wie bei den anderen Edelgasen.

Alle die gefundenen Serien zeigen einen ausgeprägten regelmäßigen Verlauf, was am besten in den graphischen Darstellungen Fig. 2, 3 und 4 zum Ausdruck kommt.

Sehr ins Auge fällt, daß die Serien mp_5 und mp_{10} ebenso regelmäßig wie die anderen Hauptserien verlaufen, was bei den anderen Edelgasen

gar nicht der Fall ist. Ebenfalls zeigen die d-Terme einen sehr schönen Verlauf im Gegensatz zu den übrigen Edelgasen*.

Es folgen nun die Tabellen über die gefundenen Serien. Für jeden Term ist die effektive Quantenzahl angegeben, berechnet unter Verwendung der Rydbergkonstante $R = 109737{,}1$.

Für die p-Terme sind die inneren Quantenzahlen j angegeben, unter der Voraussetzung, daß für den Grundzustand $j = 0$ und für die Terme s_4 $j = 1$ und für s_5 $j = 2$ ist.

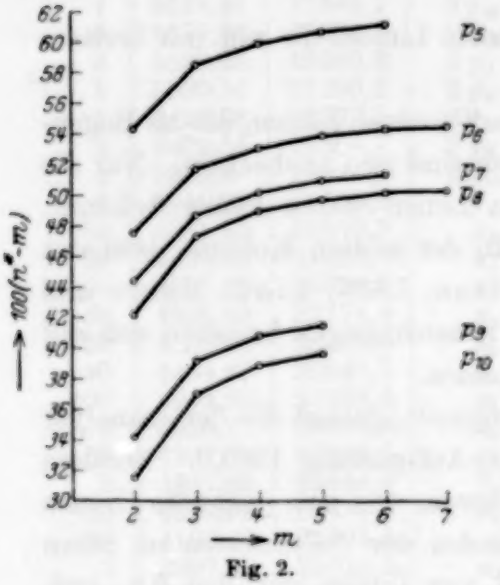


Fig. 2.

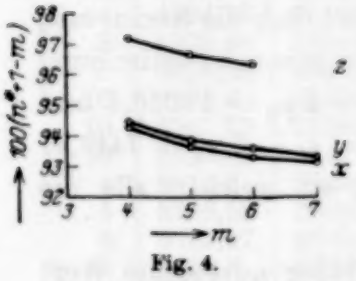


Fig. 4.

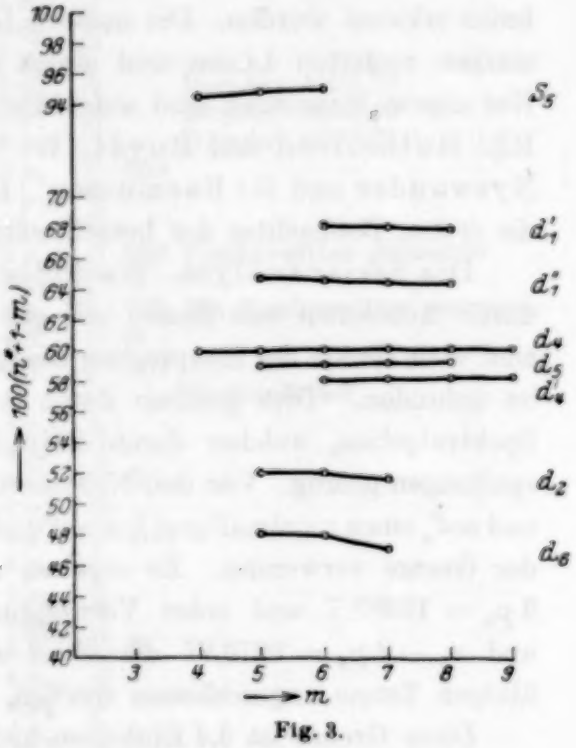


Fig. 3.

Die Terminologie für die d-Terme ist gemäß ihren Kombinationen analog mit den übrigen Edelgasen gewählt.

Für die d-Terme sind nur die p-Kombinationen gefunden. Die Kombinationen mit den X- und Y-Termen sind nicht, wie von Meggers,

* F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 333, 1919; **63**, 201, 1920; K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **37**, 238, 1926; **39**, 172, 1926; **40**, 839, 1927; W. Gremmer, ebenda **50**, 716, 1928; **54**, 215, 1929; W. F. Meggers, T. L. de Bruin, C. J. Humphreys, Journ. of Res. Bur. of Stand. **3**, 129, 1929; W. Gremmer, ZS. f. Phys. **59**, 154, 1930; W. F. Meggers, T. L. de Bruin, C. J. Humphreys, Journ. of Res. Bur. of Stand. **3**, 731, 1929.

Tabelle 2.

Hauptserien mp_5. Grenze: $s_4 = 30703{,}5$, $j = 0$.

m		2	3	4	5	6	7
$s_4 p_5$	λ_L	7268,1	4508,49	3917,46	3673,33	3545,64	
	ν_{vac}	13755,0	22174,1	25519,5	27215,5	28195,6	
	mp_5	16948,5	8529,4	5184,0	3498,0	2507,9	
n^*		2,5434	3,5853	4,5988	5,6065	6,6119	

Hauptserien mp_6. Grenzen: $s_5 = 32072{,}5$, $s_4 = 30703{,}5$, $j = 1$ oder 2.

m		2	3	4	5	6	7
$s_5 p_6$	λ_L	7055,46	4307,74	3739,86	3507,92	3387,52	3316,14
	ν_{vac}	14169,6	23207,5	26731,4	28498,8	29511,7	30146,9
	mp_6	17902,9	8865,0	5341,1	3573,7	2560,8	1925,6
$s_4 p_6$	λ_L	7809,78	4577,80	3941,70	3684,97	3552,36	
	ν_{vac}	12800,9	21838,5	25362,6	27129,6	28142,3	
	mp_6	17902,6	8865,0	5340,9	3573,9	2561,2	
mp_6		17902,9	8865,0	5341,0	3573,8	2561,0	1925,6
n^*		2,4747	3,5167	4,5312	5,5388	6,5430	7,5456

Hauptserien mp_7. Grenzen: $s_5 = 32072{,}5$, $s_4 = 30703{,}5$, $j = 1$ oder 2.

m		2	3	4	5	6	7
$s_5 p_7$	λ_L		4335,71	3749,5			
	ν_{vac}		23057,8	26662,7			
	mp_7		9014,7	5409,8			
$s_4 p_7$	λ_L	8099,51	4609,42	3952,2	3690,11	3555,24	
	ν_{vac}	12343,0	21688,7	25295,2	27091,8	28119,5	
	mp_7	18360,5	9014,8	5408,3	3611,7	2584,0	
mp_7		18360,5	9014,8	5409,0	3611,7	2584,0	
n^*		2,4436	3,4875	4,5022	5,5096	6,5138	

Hauptserien mp_8. Grenzen: $s_5 = 32072{,}5$, $j = 3$.

m		2	3	4	5	6	7
$s_5 p_8$	λ_L	7449,91	4349,55	3753,5	3514,62	3391,27	3318,44
	ν_{vac}	13419,5	22984,4	26634,2	28444,8	29479,0	30126,0
	mp_8	18653,0	9088,1	5438,3	3627,7	2593,5	1946,5
n^*		2,4222	3,4733	4,4900	5,4975	6,5018	7,5042

Hauptserien mp_9. Grenzen: $s_5 = 32072{,}5$, $s_4 = 30703{,}5$, $j = 1$ oder 2.

m		2	3	4	5	6	7
$s_5\,p_9$	λ_L	8270,97	4434,97	3782,27	3528,30		
	ν_{vac}	12087,2	22541,7	26431,7	28334,2		
	mp_9	19985,3	9530,8	5640,8	3738,3		
$s_4\,p_9$	λ_L	9327,3	4721,69	3988,98			
	ν_{vac}	10718,3	21172,9	25062,0			
	mp_9	19985,2	9530,6	5641,5			
mp_9		19985,3	9530,7	5641,1	3738,3		
n^*		2,3422	3,3918	4.4086	5,4155		

Hauptserien mp_{10}. Grenzen: $s_5 = 32072{,}5$, $s_4 = 30703{,}5$, $j = 1$ oder 2.

m		2	3	4	5	6	7
$s_5\,p_{10}$	λ_L	8599,97	4459,24	3789,59	3531,40		
	ν_{vac}	11624,7	22419,0	26380,7	28309,1		
	mp_{10}	20447,8	9653,5	5691,8	3763,4		
$s_4\,p_{10}$	λ_L		4749,27	3997,18			
	ν_{vac}		21050,0	25010,5			
	mp_{10}		9653,5	5693,0			
mp_{10}		20447,8	9653,5	5692,4	3763,4		
n^*		2,3155	3,3700	4,3886	5,3975		

I. Nebenserien md'_1. Grenzen: $2\,p_6 = 17902{,}9$, $2\,p_8 = 18653{,}0$.

m		4	5	6	7	8	9
$2\,p_6\,d'_1$	λ_L			6891,12	6472,08	6231,15	
	ν_{vac}			14507,4	15446,7	16044,0	
	md'_1			3395,5	2456,2	1858,9	
$2\,p_8\,d'_1$	λ_L			6552,53	6172,23		
	ν_{vac}			15257,1	16197,1		
	md'_1			3395,9	2455,9		
md'_1				3395,7	2456,0	1858,9	
n'_1				5,6822	6,6813	7,6798	

I. Nebenserien $m d_1''$. Grenzen: $2 p_7 = 18360{,}5$, $2 p_9 = 19985{,}3$, $2 p_{10} = 20447{,}8$.

m		4	5	6	7	8	9
$2 p_7 d_1''$	λ_L			6699,35	6296,30	6064,75	
	ν_{vac}			14922,7	15878,0	16484,2	
	$m d_1''$			3437,8	2482,5	1876,3	
$2 p_9 d_1''$	λ_L		6704,22	6041,90	5711,88	5520,5	
	ν_{vac}		14911,9	16546,5	17502,5	18109,2	
	$m d_1''$		5073,4	3438,8	2482,8	1876,1	
$2 p_{10} d_1''$	λ_L		6502,51				
	ν_{vac}		15374,4				
	$m d_1''$		5073,4				
$m d_1''$			5073,4	3438,3	2482,7	1876,2	
n^*			4,6482	5,6469	6,6453	7,6443	

I. Nebenserien $m d_4$. Grenzen: $2 p_8 = 18653{,}0$, $2 p_9 = 19985{,}3$.

m		4	5	6	7	8	9
$2 p_8 d_4$	λ_L			6594,66	6194,90		
	ν_{vac}			15159,6	16137,8		
	$m d_4$			3493,4	2515,2		
$2 p\ d_4$	λ_L	8675,5	6751,73	6061,92	5722,57	5526,93	5402,55
	ν_{vac}	11523,6	14807,0	16491,9	17469,8	18088,2	18504,7
	$m d_4$	8461,7	5178,3	3493,4	2515,5	1897,1	1480,6
$m d_4$		8461,7	5178,3	3493,4	2515,3	1897,1	1480,6
n^*		3,5995	4,6013	5,6021	6,6021	7,6021	8,6023

I. Nebenserien $m d_5$. Grenzen: $2 p_6 = 17902{,}9$, $2 p_7 = 18360{,}5$, $2 p_9 = 19985{,}3$, $2 p_{10} = 20447{,}8$.

m		4	5	6	7	8	9
$2 p_6 d_5$	λ_L			6944,00	6500,20		
	ν_{vac}			14396,9	15379,9		
	$m d_5$			3506,0	2523,0		
$2 p_7 d_5$	λ_L			6730,08	6312,11		
	ν_{vac}			14854,6	15838,2		
	$m d_5$			3505,9	2522,3		
$2 p_9 d_5$	λ_L		6762,53	6066,55			
	ν_{vac}		14783,3	16479,3			
	$m d_5$		5202,0	3506,0			
$2 p_{10} d_5$	λ_L		6557,45	5900,82	5577,28	5390,4	
	ν_{vac}		15245,6	16942,1	17924,9	18546,3	
	$m d_5$		5202,2	3505,7	2522,9	1901,5	
$m d_5$			5202,1	3505,9	2522,7	1901,5	
n^*			5,5908	5,5921	6,5924	7,5933	

I. Nebenserien md'_4. Grenze: $2\,p_9 = 18653{,}0$.

m		4	5	6	7	8	9
$2\,p_9\,d'_4$	λ_L			6606,35	6200,76	5969,80	5824,15
	ν_{vac}			15132,7	16122,6	16746,4	17165,0
	md'_4			3520,3	2530,4	1906,6	1488,0
n^*				5,5807	6,5824	7,5831	8,5837

I. Nebenserien md_2. Grenzen: $2\,p_9 = 19985{,}3$, $2\,p_{10} = 20447{,}8$.

m		4	5	6	7	8	9
$2\,p_9\,d_2$	λ_L		6837,10	6099,83			
	ν_{vac}		14622,0	16389,4			
	md_2		5363,3	3595,9			
$2\,p_{10}\,d_2$	λ_L		6627,15	5932,51	5595,46		
	ν_{vac}		15085,3	16851,6	17866,7		
	md_2		5362,5	3596,2	2581,1		
md_2			5362,9	3596,2	2581,1		
n^*			4,5215	5,5215	6,5174		

I. Nebenserien md_6. Grenze: $2\,p_{10} = 20447{,}8$.

m		4	5	6	7	8	9
$2\,p_{10}\,d_6$	λ_L		6669,57	5951,51	5606,91		
	ν_{vac}		14989,4	16797,8	17830,2		
	md_6		5458,4	3650,0	2617,6		
n^*			4,4817	5,4806	6,4718		

II. Nebenserien ms_5. Grenzen: $2\,p_9 = 18653{,}0$, $2\,p_9 = 19985{,}3$, $2\,p_{10} = 20447{,}8$.

m		3	4	5	6	7	8
$2\,p_9\,s_5$	λ_L			6426,73	6101,72		
	ν_{vac}			15555,7	16384,3		
	ms_5			3097,3	2268,7		
$2\,p_9\,s_5$	λ_L		6448,40		5643,05		
	ν_{vac}		15503,4		17716,0		
	ms_5		4481,9		2269,3		
$2\,p_{10}\,s_5$	λ_L		6261,46	5761,7	5499,78		
	ν_{vac}		15966,3	17351	18177,5		
	ms_5		4481,5	3096,8	2270,3		
ms_5			4481,7	3097,0	2269,5		
n^*			4,9455	5,9499	6,9515		

Serien mX. Grenzen: $s_5 = 32072{,}5$, $s_4 = 30703{,}5$, $s_3 = 18783{,}3$, $s_2 = 17799{,}1$.

m		4	5	6	7	8	9
s_5X	λ_L	3995,70					
	ν_{vac}	25019,8					
	mX	7052,7					
s_4X	λ_L	4227,33					
	ν_{vac}	23648,8					
	mX	7054,7					
s_3X	λ_L		6998,89	6380,40	6058,50		
	ν_{vac}		14284,0	15668,7	16501,7		
	mX		4499,3	3114,6	2281,6		
s_2X	λ_L			6808,08	6442,70		
	ν_{vac}			14684,5	15517,1		
	mX			3114,6	2282,0		
mX		7053,7	4499,3	3114,6	2281,8		
n^*		3,9425	4,9364	5,9330	6,9317		

Serien mY. Grenzen: $s_5 = 32072{,}5$, $s_4 = 30703{,}5$, $s_2 = 17799{,}1$.

m		4	5	6	7	8	9
s_5Y	λ_L	3994,76	3625,15				
	ν_{vac}	25025,7	27577,2				
	mY	7046,8	4495,3				
s_4Y	λ_L	4226,04	3814,5	3623,2			
	ν_{vac}	23656,2	26208,3	27592,1			
	mY	7047,3	4495,2	3111,4			
s_2Y	λ_L			6806,53	6442,03		
	ν_{vac}			14687,7	15518,2		
	mY			3111,4	2280,9		
mY		7047,1	4495,2	3111,4	2280,9		
n^*		3,9443	4,9386	5,9361	6,9331		

Serien mZ. Grenze: $s_5 = 32072{,}5$.

m		4	5	6	7	8	9
s_5Z	λ_L	3978,83	3618,60	3448,55			
	ν_{vac}	25125,9	27627,2	28989,4			
	mZ	6946,6	4445,3	3083,1			
n^*		3,9728	4,9663	5,9633			

de Bruin und Humphreys in ihrer Xenonarbeit erwartet, im sichtbaren Spektrum zu suchen, sondern im Ultraroten.

Nach der Hundschen Theorie sollte man zwei Seriengrenzen erwarten. Von Termen, die gegen die höhere Grenze gehen, sind nur s_2 und s_3 gefunden, und zwar nicht für die Hauptserien, wo diese Kombinationen weit im Ultraroten liegen müssen, sondern nur für die X- und Y-Terme. Die zweite Seriengrenze muß etwa $s_5 - s_3 = 13000$ Einheiten höher liegen als die normale Grenze. Man muß dann erwarten, daß die ersten Glieder der Hauptserien $s_5 p_a$ und $s_4 p_a$, wo a gleich 1 bis 4, im Sichtbaren oder Violetten liegen. Es konnte indessen keine solche Linie gefunden werden. Nur die Linie 4166, die als Funkenlinie zweifelhaft ist, gehört möglicherweise zu diesen Serien.

Zur Identifizierung der empirisch gefundenen Terme mit den theoretisch zu erwartenden ist die Kenntnis der inneren Quantenzahlen notwendig. Was die Hauptserien anbelangt, können die Quantenzahlen nicht mit Sicherheit zugeordnet werden, weil die Kombinationen mit den Termen s_2 und s_3 noch nicht bekannt sind. Man kommt jedoch nicht in Widerspruch mit den gefundenen Kombinationen, wenn man im Zweifelsfalle dieselbe Zuordnung wie für Xenon wählt, wie in der folgenden Tabelle dargestellt ist.

Term	p_5	p_6	p_7	p_8	p_9	p_{10}
j	0	2	1	3	2	1

Wenn diese Zuordnung richtig ist, folgen die inneren Quantenzahlen für die d-Terme wie in der folgenden Tabelle.

Term	d_1'	d_1''	d_4	d_5	d_4'	d_2	d_6
j	3	1	3	1	4	1	0

Weitere Versuche sind im ultraroten Spektralbereich in Vorbereitung, um die j-Werte der p-Terme eindeutig zu bestimmen.

Ferner wird versucht werden, durch weitere Aufnahmen in Vakuum-Ultraviolett die inneren Quantenzahlen der d-Terme direkt zu finden.

Die Resonanzlinien sind nun besser gemessen worden mit Hilfe der Hg II-Linien*, die oft in den Heliumaufnahmen mit großer Intensität vorhanden waren.

---

* F. Paschen, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1928, S. 536.

Die Messungen gaben:

Komb.	λ_{vac}	ν_{vac}	p_0
$p_0 - 1\,s_4$	1786,07	55 988,2	86 691,8
$p_0 - 1\,s_2$	1451,56	68 891,4	86 690,5
Mittelwert der Grundterm p_0 . . .			86 691,2

Dies Resultat dürfte bis auf wenige Einheiten richtig sein und entspricht einem Ionisierungspotential von 10,689 Volt.

Außer den in der Tabelle 1 angeführten Linien wurden viele Funkenlinien bei den Helium- und Neonaufnahmen beobachtet. Die stärksten dieser Linien kommen sogar in den Argonaufnahmen schwach vor. Diese Linien, welche dann wahrscheinlich zu den tiefsten Termen des Funkenspektrums gehören, zeigen konstante Differenzen, wie unten gezeigt.

λ_L	ν_{vac}	$\Delta\nu$
5715,84	17 490,5	2171,8
5084,50	19 662,2	
5582,55	17 908,0	2171,7
4978,77	20 079,7	
4625,62	21 612,7	2171,8
4203,24	23 784,5	
3981,51	25 109,0	2171,0
3664,64	27 280,0	

Die vorliegende Arbeit ist im Institut für theoretische Physik ausgeführt. Für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen danke ich Herrn Prof. N. Bohr bestens. Ebenso danke ich der Direktion der Radiumstation, daß sie die Radiumemanation zu meiner Verfügung gestellt hat.

Kopenhagen, Inst. f. theoret. Physik d. Univ, 8. April 1930.

Das ultrarote Absorptionsspektrum des Natriumnitrats.

Von **Clemens Schaefer** und **Carl Bormuth** in Breslau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. April 1930.)

Die Nitrate besitzen, wie früher gezeigt wurde*, im kurzwelligen Ultrarot ihre gemeinsamen aktiven Grundfrequenzen bei etwa 7 μ, 12 μ und 14 μ, d. h. an etwa denselben Stellen, an denen die Grundfrequenzen der CO_3-Gruppe der Carbonate liegen, nur ein wenig nach längeren Wellenlängen verschoben. Die genannten Eigenschwingungen sind also entsprechend der NO_3-Gruppe zuzuschreiben.

Nachdem nun gezeigt war**, daß das komplizierte Absorptionsspektrum der Carbonate sich durch Kombinationen aus den drei aktiven Grundfrequenzen der CO_3-Gruppe unter Zuhilfenahme einer inaktiven Grundfrequenz bei etwa 9,1 μ aufbauen läßt, mußte dasselbe für die Nitrate

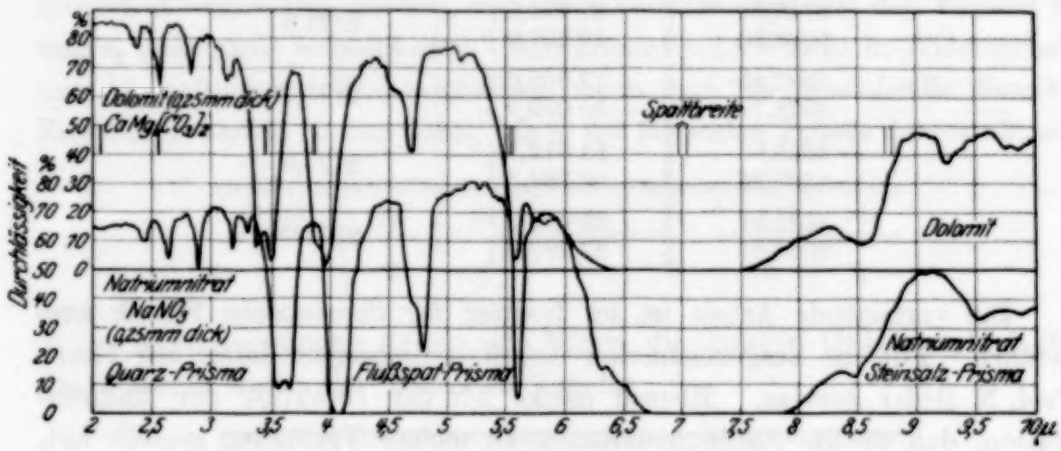


Fig. 1.

gelten. Überdies müssen die Absorptionsspektren der CO_3- bzw. NO_3-Gruppe wegen der nahen Übereinstimmung ihrer Grundfrequenzen fast identisch sein — wenn die ganze Überlegung richtig ist.

Wir haben deshalb das Absorptionsspektrum des Natriumnitrats — des einzigen, das wir in hinreichend klaren Stücken erhalten konnten — untersucht und eine vollständige Bestätigung der obigen Überlegungen erhalten.

Die folgende Tabelle gibt Auskunft über das beobachtete Absorptionsspektrum und seine Deutung durch die drei aktiven und eine inaktive

---

* Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. (4) **55**, 577, 1918.

** Cl. Schaefer, C. Bormuth und F. Matossi, ZS. f. Phys. **39**, 648, 1926.

Grundfrequenz; letztere ist von uns auch im Ramaneffekt direkt festgestellt worden*.

Es sind dies in der Tat genau dieselben Kombinationen, die auch bei der CO_3-Gruppe auftreten.

Kombinationen im Spektrum von $NaNO_3$.

$\nu_1 = 7{,}17\ \mu$
$\nu_2 = 14{,}44\ \mu$ (aktive Grundfrequenzen)
$\nu_3 = 12{,}04\ \mu$
$\nu_0 = 9{,}30\ \mu$ (inaktive Grundfrequenz)

Beobachtete Durchlässigkeitsminima μ	Kombination	Beobachtete Durchlässigkeitsminima μ	Kombination
2,425 2,450	$3\,\nu_1$	3,56 3,65	$2\,\nu_1$
2,610 2,645	$2\,\nu_1 + \nu_0$	4,15**	$\nu_1 + \nu_0$
2,845 2,885	$2\,\nu_1 + \nu_2$	4,73 4,79	$\nu_1 + \nu_2$
3,190 3,325	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_0$	5,28	$\nu_3 + \nu_0$
		5,60	$\nu_1 + \nu_0$

Die überaus große Ähnlichkeit der CO_3- und NO_3-Spektren tritt am besten in der Figur zutage, in der Natriumnitrat zusammen mit einem Carbonat (Dolomit) dargestellt ist: Man sieht die Übereinstimmung selbst in den feinsten Details. Ein genaueres Eingehen darauf erübrigt sich deshalb; es kann auf die frühere Untersuchung über Carbonate verwiesen werden.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, im März 1930.

---

* Cl. Schaefer, F. Matossi und H. Aderhold, Phys. ZS. **30**, 581, 1929.

** Das Dublett ist wegen der starken Absorption (s. Figur) nicht beobachtbar.

Anwendung der verallgemeinerten Statistik auf thermische Ionisation.

Von **K. C. Kar** und **A. Ganguli** in Kalkútta.

(Eingegangen am 6. April 1930.)

In einer vor kurzem in der Physikalischen Zeitschrift erschienenen Arbeit* haben die Verfasser durch Verwendung der Gibbsschen Statistik die Konstante der Langmuirschen Adsorptionsformel theoretisch ableiten können. Es wurde auch gezeigt, daß der so ermittelte theoretische Wert mit den Beobachtungen von Homfray, Claude und anderen sehr gut übereinstimmt. Wir wollen in dieser Arbeit zeigen, daß man auf ähnliche Weise auch die bekannte Sahasche Gleichung und die Richardsonsche Formel für die thermische Ionenemission ableiten kann. Wir bemerken, daß wir in unserer erwähnten Diskussion der Adsorption die Gibbssche Statistik benutzt haben, weil die verallgemeinerte Statistik von Kar-Mazumdar** zu jener Zeit noch nicht abgeschlossen war. In der vorliegenden Arbeit werden wir durchgehends die verallgemeinerte Statistik benutzen, und daher erscheint es wünschenswert, zunächst in Teil A eine Skizze unserer früheren Arbeit über Adsorption zu bringen. In Teil B und C werden die Sahasche Gleichung bzw. die Richardsonsche Formel für die thermische Ionenemission als Spezialfälle der Adsorption abgeleitet werden.

Teil A. Kar und Mazumdar*** haben gezeigt, daß der Wahrscheinlichkeitskoeffizient für s-Moleküle, von denen jedes eine Zelle besetzt, $e^{\frac{\psi_s + \psi - u_s}{kT}}$ ist, wo ψ_s die freie Energie pro s-Zelle und ψ die freie Energie pro Molekül jeder Art ist. Ferner ergibt sich, wenn man mit Fermi und Dirac annimmt, daß eine Zelle entweder leer bleiben oder von einem einzigen Molekül besetzt werden kann,

$$e^{\frac{\psi_s}{kT}} = \frac{1}{1 + e^{\frac{\psi - u_s}{kT}}}.$$

* K. C. Kar und A. Ganguli, Phys. ZS. **30**, 918, 1929.
** K. C. Kar und R. C. Mazumdar, ZS. f. Phys. **55**, 546, 1929.
*** l. c.

Daher wird in diesem Falle der Wahrscheinlichkeitskoeffizient

$$\frac{1}{e^{\frac{-\psi+u_s}{kT}}+1}.$$

Vergleichen wir also die Gleichungen (8) und (11) bei Kar-Mazumdar (l. c.), so erhalten wir für die Anzahl der Moleküle mit einer Energie zwischen u_s und $u_s + du_s$:

$$n_s \Delta\tau = \frac{N}{\Phi} \cdot \frac{1}{e^{\frac{-\psi+u_s}{kT}}+1} \cdot \Delta\tau, \tag{1}$$

wo N die Gesamtzahl der Moleküle der Gesamtheit und Φ das gesamte Phasenvolumen bedeuten.

Wir wollen nun annehmen, daß sich adsorbierte und adsorbierende Substanz im statistischen Gleichgewicht befinden. Dann haben wir nach Gleichung (1) für die Zahl der Moleküle der adsorbierten Substanz im freien Zustand

$$N_1 = \frac{N}{\Phi} \int \frac{\Delta\tau_p \cdot \Delta\tau_q}{e^{\frac{-\psi+u}{kT}}+1}. \tag{2}$$

Die Zahl Moleküle im adsorbierten Zustand ist

$$N_2 = \frac{N}{\Phi} \int \frac{\Delta\tau_p \cdot \Delta\tau_q}{e^{\frac{-\psi+(u-\alpha)}{kT}}+1}, \tag{3}$$

wo α das Adsorptionspotential oder die Adsorptionswärme pro Molekül ist.

Im Falle eines Gases bei gewöhnlicher Temperatur tritt keine Entartung auf, oder es ist mathematisch* $e^{-\frac{\psi}{kT}} \gg 1$**. Daher wird aus den Gleichungen (2) und (3) in diesem Falle

$$n_1 = \frac{N}{\Phi} \int e^{\frac{\psi-u}{kT}} \Delta\tau_p \cdot \Delta\tau_q \tag{4}$$

und

$$n_2 = \frac{N}{\Phi} \int e^{\frac{\psi-(u-\alpha)}{kT}} \Delta\tau_p \cdot \Delta\tau_q. \tag{5}$$

---

* Aus der verallgemeinerten Statistik von Kar und Mazumdar folgt, daß bei einem nicht entarteten Gas die Zahl der leeren Zellen gleich Null ist.

** Vgl. Sommerfeld, ZS. f. Phys. 47, 8, 1929.

In Gleichung (4) ist $\int \Delta\tau_q = V$, das Volumen der adsorbierten Substanz im freien Zustande und $\Delta\tau_p = 2\pi(2m)^{3/2} u^{1/2} du$, wo m die molekulare Masse der adsorbierten Substanz ist. Wir erhalten also durch Integration von (4):

$$n_1 = \frac{N}{\Phi} e^{\frac{\psi}{kT}} V (2\pi m k T)^{3/2}. \tag{6}$$

Steht die z-Achse senkrecht auf der adsorbierenden Oberfläche, so verlieren die adsorbierten Moleküle den zu z parallelen Freiheitsgrad. Daher ist $dp_z \cdot dz = \varrho$, wo ϱ ein ganzes Vielfaches von h (der Planckschen Konstanten), also $\varrho = a \cdot h$ ist. Somit haben wir

$$\Delta\tau_p \cdot \Delta\tau_q = \varrho \Delta p_x \Delta p_y \Delta x \Delta y.$$

Außerdem gilt

$$\Delta p_x \Delta p_y = 2\pi m \Delta u$$

und

$$\int \Delta x \Delta y = \Omega - \beta,$$

wo Ω die adsorbierende Oberfläche ist und β das zweidimensionale van der Waalssche Korrektionsglied. Wir erhalten daher durch Integration von (5):

$$n_2 = \frac{N}{\Phi} \varrho (\Omega - \beta) e^{\frac{\psi}{kT}} e^{\frac{a}{kT}} (2\pi m k T). \tag{7}$$

Um einen Zusammenhang zwischen dem Volumen im freien Zustand und dem Flächenbedarf im adsorbierten Zustand für eine gegebene Anzahl von Molekülen zu finden, setzen wir $n_1 = n_2$ und erhalten aus den Gleichungen (6) und (7):

$$\left.\begin{aligned} \Omega - \beta &= K_1 V \\ \text{mit} \qquad K_1 &= \frac{(2\pi m k T)^{1/2}}{\varrho} e^{-\frac{a}{kT}}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Oder wenn wir V durch $1/c$ und Ω durch $1/\eta$ ersetzen, wo c und η Volumen- bzw. Oberflächenkonzentration bedeuten, erhalten wir aus (8)

$$c = \frac{K_1 \eta}{1 - \eta\beta}, \tag{9}$$

die Langmuirsche Adsorptionsgleichung, deren Konstante K_1 durch Gleichung (8) gegeben ist.

Teil B. Ehe wir weitergehen, scheint es notwendig, eine kurze Übersicht über die bisher in dieser Richtung veröffentlichten Arbeiten zu geben. Der erste Versuch zur statistischen Ableitung der Sahaschen Gleichung* stammt von Fowler**, der natürlich seine eigene statistische Methode benutzte. Ungefähr zur gleichen Zeit benutzte Becker*** die statistische Methode von Ehrenfest und Trkal**** und gelangte ebenfalls zur Sahaschen Gleichung. Später gingen Saha und Sur† ziemlich in derselben Weise vor und kamen zu einer verallgemeinerten Sahaschen Gleichung. Es sei erwähnt, daß Fowler bei seiner statistischen Ableitung zur ursprünglichen Sahaschen Gleichung ein Zusatzglied, das eine Temperaturfunktion darstellt, erhielt. Die physikalische Bedeutung dieses Zusatzgliedes erscheint jedoch nicht ganz klar, da es eine divergente Reihe enthält.

Im Falle der thermischen Ionisation eines Gases herrscht statistisches Gleichgewicht zwischen den Gasmolekülen oder Atomen und den Elektronen. Der Ionisationsvorgang wird durch folgendes Schema dargestellt:

$$A \rightleftarrows A^+ + E^-. \tag{10}$$

Die Elektronen sind teils im freien Zustand und teils an die Ionen gebunden oder adsorbiert vorhanden. Hier muß bemerkt werden, daß im Falle der in Teil A diskutierten chemischen Adsorption ein Atom oder ein Molekül nur einen Freiheitsgrad verliert, während im vorliegenden Falle der Elektronenadsorption alle drei Freiheitsgrade des Elektrons verlorengehen, wenn sie gebunden werden. Ist also N die Gesamtzahl der Elektronen im freien und adsorbierten Zustand, so gilt für die Zahl der freien Elektronen nach Gleichung (2)

$$n_1 = \frac{N}{\Phi} \cdot 2\pi (2m)^{3/2} V \int \frac{u^{1/2}\, du}{e^{\frac{-\psi+u}{kT}} + 1} \tag{11}$$

und für die Zahl der gebundenen Elektronen nach Gleichung (3)

$$n_2 = \frac{N}{\Phi} \cdot \frac{\varrho^3}{e^{\frac{-\psi-\alpha}{kT}} + 1}, \tag{12}$$

wo α die Ionisierungswärme pro Elektron und $\varrho = ah$ wie in Gleichung (7) ist.

---

* M. N. Saha, Phil. Mag. **40**, 472, 1920.
** R. H. Fowler, Phil. Mag. **45**, 1, 1923.
*** R. Becker, ZS. f. Phys. **18**, 325, 1923.
**** P. Ehrenfest und V. Trkal, Ann. d. Phys. **65**, 609, 1921.
† M. N. Saha und R. Sur, Phil. Mag. **51**, 1025, 1926.

Ist nun das System nicht entartet, d. h. $e^{-\frac{\psi}{kT}} \gg 1$, so reduziert sich Gleichung (11) bei der Integration auf Gleichung (6) und aus Gleichung (12) wird

$$n_2 = \frac{N}{\Phi} a^3 h^3 e^{\frac{\psi + \alpha}{kT}}. \tag{13}$$

Aus Gleichung (10) folgt, daß die Zahl der freien Elektronen gleich der Zahl der Ionen (A^+) ist und die Zahl der gebundenen Elektronen gleich der Anzahl normaler Atome (A). Daher folgt aus den Gleichungen (6) und (13)

$$\frac{[A^+]}{[A]} = \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{a^3 h^3} e^{-\frac{\alpha}{kT}} \tag{14}$$

oder wenn wir a^3 durch B ersetzen,

$$K_c = \frac{[A^+][E^-]}{[A]} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Bh^3} e^{-\frac{\alpha}{kT}} \tag{15}$$

oder auch

$$K_p = kT \cdot K_c = \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{Bh^3} e^{-\frac{\alpha}{kT}}. \tag{16}$$

Aus dieser Gleichung erhalten wir die Sahasche Gleichung für die thermische Ionisation mit einem Zusatzglied $B(T)$ ähnlich dem Fowlerschen:

$$\log K_p = \log \frac{x^2}{1-x^2} \cdot P = -\frac{Q}{4{,}571\,T} + 2{,}5 \log T - 6{,}5 - \log B(T), \tag{17}$$

wo x den Dissoziationsgrad bedeutet, P den Gesamtdruck und Q die Ionisierungswärme pro Mol.

Zum Schluß dieses Teils wollen wir darauf hinweisen, daß der Fall eines entarteten Systems nur einmal im folgenden Teil C im Zusammenhang mit dem Richardsoneffekt behandelt werden wird.

Teil C. Ein ausführlicher Bericht über den Richardsoneffekt findet sich in Richardsons eigenem Buch „The Emission of Electrons from hot bodies". Dort gibt er zwei Formeln für die Elektronenemission i von Metallen, die für verschiedene Temperaturgebiete gelten sollen. Nach Formel (1) ändert sich i mit $T^{1/2}$, während nach Formel (2) i sich mit T^2 ändert. Der erste theoretische Versuch zur Ableitung der vollständigen Richardsonschen Formel stammt von Dushman*, der eine thermo-

* P. Dushman, Phys. Rev. **21**, 623, 1923.

dynamische Methode benutzte. Später hat S. C. Roy* dieselbe Dushmansche Formel statistisch unter Benutzung der Fowlerschen Verteilungsmethode abgeleitet. Nach Dushman und Roy gilt**

$$i = \frac{2\pi m k^2 e}{ah^3} \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{a}{kT}}. \tag{18}$$

Vor kurzem hat Sommerfeld*** auf Grund der Fermischen Statistik gezeigt, daß die Richardsonsche T^2-Formel nur für den entarteten Zustand richtig ist, während die $T^{1/2}$-Formel für hohe Temperaturen gilt. Dieses letztere Ergebnis für nicht entartete Systeme widerspricht allerdings der Royschen Theorie. Auch die Arbeit von Houston**** scheint mit der Sommerfeldschen $T^{1/2}$-Formel nicht im Einklang zu stehen.

Nun gilt im allgemeinen für die Zahl n_1 der Elektronen, die die Flächeneinheit (in der y-z-Ebene) kreuzen,

$$n_1 = n \cdot \frac{\int f \dot{x}\, d\dot{x}\, d\dot{y}\, d\dot{z}}{\int f\, d\dot{x}\, d\dot{y}\, d\dot{z}}, \tag{19}$$

wo n die Anzahl Elektronen pro Volumeneinheit im freien Zustand bedeutet und f den Wahrscheinlichkeitskoeffizienten, der gleich $\frac{1}{e^{\frac{-\psi+u}{kT}}+1}$ ist.

Nicht entartet: $e^{-\frac{\psi}{kT}} \gg 1$.

In einem nicht entarteten System ist $f = e^{\frac{\psi-u}{kT}}$, und daher wird aus Gleichung (19):

$$n_1 = n \cdot \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}. \tag{20}$$

Ferner gilt in dem heterogenen System Gas—fester Körper wie etwa beim Richardsoneffekt nach Gleichung (15):

$$K_c = n = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{Bh^3}\, e^{-\frac{a}{kT}}. \tag{21}$$

---

* S. C. Roy, Phil. Mag. **50**, 251, 1925.
** Die Konstante a tritt nur in der Royschen Formel auf.
*** A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 8, 1928.
**** W. V. Houston, ebenda **47**, 33, 1928.

Damit ergibt sich für den Thermionenstrom [vgl. Gleichung (20) und (21)]

$$i = \frac{2\pi m k^2 e}{B h^3} T^2 e^{-\frac{a}{kT}}, \tag{22}$$

also dasselbe, wie die Dushman-Roysche Formel (18).

Entartet: $e^{-\frac{\psi}{kT}} \ll 1$.

Ohne irgendeine weitere Annahme haben wir für die Konzentration der freien Elektronen nach Gleichung (11) und (12) [vgl. Gleichung (21)]

$$\left.\begin{aligned} n\,(= K_c) &= \frac{2\pi\,(2m)^{3/2}}{\varrho^3} \cdot F \cdot \left(1 + e^{\frac{-\psi - a}{kT}}\right) \\ \text{mit} \quad F &= \int \frac{u^{1/2}\,du}{e^{\frac{-\psi + u}{kT}} + 1} \cdot \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Nun gilt nach Gleichung (19)

$$n_1 = n \frac{\int f \dot{x}\,d\dot{x}\,d\dot{y}\,d\dot{z}}{2\pi\,(2m)^{3/2} \cdot F/m^3} \cdot \tag{24}$$

Setzen wir den Wert für n aus Gleichung (23) in Gleichung (24) ein, so erhalten wir:

$$n_1 = \frac{\left(1 + e^{\frac{-\psi - a}{kT}}\right)}{\varrho^3} \cdot m^3 \int f \dot{x}\,d\dot{x}\,d\dot{y}\,d\dot{z}. \tag{25}$$

Das Integral in Gleichung (25) ist von Sommerfeld ausgewertet worden (l. c.); es hat die Werte

$$I = \frac{2\pi k^2 T^2}{m^2} e^{\frac{\psi - u_0}{kT}} \quad \text{für} \quad e^{\frac{\psi - u_0}{kT}} \ll 1 \quad \text{(nicht entartet)}, \tag{26a}$$

$$I = \frac{2\pi k^2 T^2}{m^2} \cdot \frac{\pi^2}{12} \quad \text{für} \quad e^{\frac{\psi - u_0}{kT}} = 1, \tag{26b}$$

$$I = \frac{\pi}{m^2} (\psi - u_0)^2 \quad \text{für} \quad e^{\frac{\psi - u_0}{kT}} \gg 1 \quad \text{(entartet)}, \tag{26c}$$

wo u_0 die innere Austrittsarbeit ist. Ferner wird der Faktor $\left(1+e^{\frac{-\psi-\alpha}{kT}}\right)$ in Gleichung (25) in den drei oben gegebenen Fällen $e^{\frac{-\psi-\alpha}{kT}}$ bzw. 2 und 1. Damit ergibt sich für den Termionenstrom:

$$i = \frac{2\pi k^2 me}{\varrho^3} T^2 \cdot e^{\frac{-\alpha+u_0}{kT}}, \tag{27a}$$

$$i = \frac{2\pi k^2 me}{\varrho^3} \cdot \frac{\pi^2}{6}, \tag{27b}$$

$$i = \frac{\pi m}{\varrho^3} (\psi - u_0)^2, \tag{27c}$$

in Übereinstimmung mit den von Houston abgeleiteten Formeln. Es ist zu bemerken, daß Gleichung (27a) für den nicht entarteten Fall mit der Gleichung (22) von Dushman-Roy übereinstimmt, wenn wir in Gleichung (22) annehmen, daß α die algebraische Summe der äußeren und inneren Arbeit ist. Jedenfalls liefert die vorliegende Theorie die $T^{1/2}$-Formel von Richardson und Sommerfeld in keinem Falle.

Kalkutta, Physical Laboratory, Presidency College, März 1930.

Zur Theorie des Starkeffekts in hohen Feldern.

Von **Cornel Lanczos** in Frankfurt a. M.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. April 1930.)

Die wellenmechanische Gleichung des Starkeffektes wird statt der üblichen Störungsmethode, die sich als unzulänglich erweist, durch direkte asymptotische Lösung behandelt. Es ergibt sich das Vorhandensein einer weit ausgedehnten äußeren Ladungswolke auf der positiven Seite des Feldes, die von inneren Teilen des Atoms ausgehend bis zur positiven Platte des Kondensators reicht und bei hohen Feldern schon wesentliche Ladungsmengen in sich aufnehmen kann, wodurch infolge Verarmung des inneren Gebietes ein Heruntergehen der Linienintensität bedingt wird. Die Spektrallinien erhalten bereits in den stationären Zuständen eine endliche Breite, da das diskrete Termspektrum aufhört als solches zu existieren und in ein Kontinuum übergeht.

Die Schrödingersche Wellenmechanik bietet in ihrer Anwendung auf den Starkeffekt eine Fülle der interessantesten neuen Gesichtspunkte, die nur dadurch verdunkelt werden, daß man gewohnt ist, die Behandlung des Problems nach einer mathematischen Methode vorzunehmen, die nicht allen Seiten des Sachverhalts gerecht wird. Verfasser kam zur vorliegenden Untersuchung durch kritische Bedenken, ob es gerechtfertigt ist, die übliche Störungsrechnung auf ein Problem auszudehnen, bei dem an und für sich ein kleiner Störungsparameter vorliegt, die Störung aber allmählich das Hauptglied überwiegt und das asymptotische Verhalten der Lösung weitgehend modifiziert. Offenbar sind dann die Voraussetzungen für ein rationelles Störungsverfahren nicht befriedigend erfüllt und die auf solchem Wege gerechneten Resultate können nur von bedingter Zuverlässigkeit sein. Es gelingt nun beim Starkeffekt, das Problem von einer anderen Seite anzufassen, nämlich die Differentialgleichung explizite zu lösen in Form einer brauchbaren Annäherung, die uns in die Lage setzt, den Verlauf der Eigenfunktion im einzelnen zu überblicken. Die physikalische Interpretation der gefundenen Lösung führt nun zu wesentlich neuen Ergebnissen, die einerseits an und für sich schon von großem Interesse sind, andererseits den charakteristischen Unterschied der wellenmechanischen Betrachtungen gegenüber der Bohrschen Theorie besonders eindringlich zum Ausdruck bringen. Denn es tauchen dabei lauter Momente auf, die auf Grund der älteren Quantentheorie nicht zu vermuten gewesen wären.

Es sei gestattet, bevor wir auf unser eigentliches Problem eingehen, die allgemeinen Verhältnisse an einem einfachen Beispiel, am gewöhnlichen

linearen Oszillator, kurz zu erläutern. Wenn man in der gewöhnlichen Mechanik vom harmonisch gebundenen Oszillator zum anharmonischen übergeht, indem eine neue äußere Kraft etwa vom Charakter βx^3 zur elastischen Kraft $-2\alpha^2 x$ hinzutritt, so kann man diese äußere Kraft als Störung betrachten, wenn β hinlänglich klein ist. Man geht also dann von der ungestörten Bewegung als „nullter Näherung" aus und setzt in bekannter Weise eine Reihenentwicklung an, die durch sukzessive Integrationen bestimmbar wird, wobei immer wieder die inhomogene Differentialgleichung des ungestörten Problems mit gegebener rechter Seite aufzulösen ist. Ganz ähnlich verläuft das Störungsverfahren auch in der Wellenmechanik.

Es ist jedoch noch eine Bedingung da, die eingehalten werden muß. Die Kleinheit von β genügt noch nicht, sie genügt nur so lange, solange auch die Amplituden der Schwingungen klein bleiben. Bei wachsender Amplitude werden aber die Verhältnisse immer ungünstiger. Denn das Störungsfeld wächst viel stärker als das Hauptglied und überwiegt dieses sogar schließlich. Da hat man nun zwei wesentlich verschiedene Fälle zu unterscheiden. Ist β negativ, so tritt die störende Kraft mit der Hauptkraft nicht in Konkurrenz, beide Kräfte haben dasselbe Vorzeichen, die störende Kraft unterstützt nur gewissermaßen die Wirkung der ursprünglichen Kraft. Diesen Fall wollen wir als den „stabilen" oder auch „elliptischen" bezeichnen. Der allgemeine Charakter der Bewegung bleibt in diesem Falle unverändert, auch bei noch so großer Amplitude, der Punkt bewegt sich nach wie vor in Schwingungen hin und her, nur die zeitliche Abhängigkeit ist keine rein harmonische mehr. Ganz anders im zweiten, „labilen" oder „hyperbolischen" Falle, der eintritt, wenn β positiv ist. Hier hat nun die störende Kraft ein entgegengesetztes Vorzeichen, es schwächt die Wirkung der elastischen Kraft, und zwar immer mehr und mehr, wenn wir nach außen gehen, schließlich geht die anziehende Kraft des zentralen Gebietes in eine abstoßende Kraft über. Erteilen wir nun unserem schwingenden Massenpunkt im Zentrum immer größere Impulse, so wird die Amplitude der Schwingung nur bis zu einer bestimmten Grenze zunehmen, wo nämlich die beiden Kräfte sich gerade das Gleichgewicht halten. Von da ab ändert sich der Charakter der Bewegung vollkommen, der Punkt kehrt überhaupt nicht mehr in die Anfangslage zurück, sondern fliegt mit wachsender Beschleunigung ins Unendliche.

In diesen großen Gebieten wird also die Störungsrechnung offenbar schon gänzlich unbrauchbar, man kann bei ihr auch die einschneidende Wirkung des Vorzeichenwechsels im Störungsparameter gar nicht von

Haus aus erkennen. In Wirklichkeit finden sich die physikalischen Verhältnisse auch hier in den mathematischen Entwicklungen abgebildet. Die Reihe, die wir beim Störungsverfahren benutzen, wird offenbar mit zunehmender Amplitude immer schlechter konvergent und geht schließlich in eine divergente Reihe über. Auch eine divergente Reihe kann aber gut brauchbar sein, wenn sie einen alternierenden Charakter hat und eine „semikonvergente" Entwicklung darstellt. Hier zeigt sich nun die Wirkung des Vorzeichens, denn der elliptische bzw. hyperbolische Fall trennen sich voneinander im Sinne einer semikonvergenten bzw. gänzlich divergenten Reihe.

Übertragen wir nun unsere Betrachtungen auf die Wellenmechanik. Auch hier liegen die Verhältnisse ganz ähnlich, jedoch mit dem einen wesentlichen Unterschied, daß wir hier von Anfang an nicht zwischen kleinen und großen Amplituden unterscheiden dürfen. Denn die wellenmechanische Eigenlösung umfaßt gewissermaßen alle Bewegungsmöglichkeiten gleichzeitig, nur mit verschiedener Gewichtsverteilung der Anfangsparameter, indem gewisse Zonen des mechanischen Modells besonders stark vertreten sind. Im hyperbolischen Falle wird nun dem gänzlich geänderten Bewegungscharakter in großer Entfernung offenbar das entsprechen, daß das „asymptotische Verhalten" der Eigenlösung wesentlich modifiziert wird. Und das ist ein Umstand, der offenbar immer, bei noch so kleinem Störungsparameter, prinzipiell vorhanden ist. Während also in der Mechanik die Störungsmethode zu Recht besteht, soweit nur die Amplitude der Schwingung hinreichend klein ist, ist die Sachlage in der Wellenmechanik insofern geändert, als diese Einschränkung dort kein exaktes Analogon hat, da das asymptotische Verhalten der Lösung immer modifiziert wird, wie auch der Eigenwert (entsprechend der „Amplitude" in der mechanischen Abbildung) gewählt sein mag. „Kleine" und „große Amplituden" sind hier nur darin vertreten, wo die Stelle liegt, von der ab das asymptotische Verhalten schon wesentlich modifiziert wird, ob sie weit außen liegt oder nahe heranrückt. Während nämlich im mechanischen Bilde das Umkippen der elliptischen Bewegungsform in die hyperbolische an einer festen Stelle vor sich geht, wo das Vorzeichen der Kraft von negativ in positiv übergeht, ist die entsprechende charakteristische Stelle in der Wellenmechanik durch das Umkippen im Vorzeichen des Energiefaktors der Wellengleichung gegeben. Es kommt also nicht auf die Kraft an, sondern auf die potentielle Energie, und diese enthält ja noch eine Konstante, nämlich den Eigenwert. Die Labilitätsgrenze ist also hier eine fließende, bedingt durch den jeweiligen Energiewert.

Der asymptotische Verlauf ist beim harmonischen Oszillator durch die Funktion $e^{-\alpha\frac{x^2}{2}}$ charakterisiert. Tritt nun die im vorangegangenen erwähnte Störungskraft βx^3 hinzu, so bedingt das in der potentiellen Energie das zusätzliche Glied $-\beta\frac{x^4}{4}$. Die asymptotische Abschätzung gibt jetzt in großer Entfernung, wo das Störungsglied bereits überwiegt, den Verlauf $e^{\sqrt{-\beta}\frac{x^3}{6}}$. Ist nun β negativ, so liegt der vorhin erwähnte „elliptische" Fall vor. Die Lösung behält ihren exponentiell abfallenden Charakter (das Vorzeichen der Wurzel ist auf der positiven Seite negativ, auf der negativen Seite positiv zu nehmen), der Abfall ist nur noch schroffer geworden, die Ladungswolke wird unter dem Einfluß der störenden Kraft noch stärker nach innen gedrückt. Die Störung unterstützt hier die Wirkung der ursprünglichen Kraft.

Ist dagegen β positiv, so ergibt sich ein gänzlich anderer Kurvenverlauf, jetzt hat die Lösung statt des exponentiellen Abfalls einen periodischen Charakter angenommen. Es bildet sich also jetzt auch noch in größerer Entfernung eine Ladungswolke aus, und der Einfluß dieser periodisch gestuften Wolke kann wesentlich werden, selbst bei schwacher Amplitude, infolge ihrer großen Ausdehnung.

Hat die störende Kraft den Charakter βx^2, so gibt die asymptotische Abschätzung: $e^{\frac{2}{5}x^2\sqrt{-\beta x}}$. Hier ist nun die Situation die, daß auf der einen Seite der elliptische, auf der anderen Seite der hyperbolische Fall realisiert ist, ganz dementsprechend wie es auch beim zugeordneten mechanischen Modell zutrifft.

Das letzte Beispiel illustriert nun unmittelbar die Verhältnisse, wie sie bei dem uns interessierenden elektrischen Problem vorliegen, dem wir uns nunmehr zuwenden wollen. Bewegen wir uns vom Atomkern ausgehend nach der negativen Platte zu, so erfährt das Elektron vom inneren Atomfeld und vom äußeren elektrischen Feld eine Kraft in derselben Richtung. Hier haben wir es also mit dem elliptischen Fall zu tun, die Wirkung des angelegten Feldes wird sich darin äußern, daß die Ladungswolke noch etwas mehr nach innen gedrückt wird. Ganz anders liegen die Verhältnisse auf der entgegengesetzten Seite, wenn wir uns in der Feldrichtung nach der positiven Platte zu bewegen. Die anziehende Kraft des Kerns und die anziehende Kraft der Platte treten miteinander in Konkurrenz, alsbald überwiegt die letztere und von da ab würde, im Sinne des Bohrschen Bildes gesprochen, das Elektron immer mehr vom Kern entfernt und

schließlich eingefangen werden. Hier tritt also der hyperbolische Fall auf, und für die Eigenfunktion bedingt das, ganz analog wie im eben betrachteten Beispiel des Oszillators, nicht nur ein Herausdrücken der Ladungswolke nach außen, sondern auch das Ansetzen einer neuen Wolke, die in sinusförmigen Oszillationen immer weiter fortschreitet und bis zur positiven Platte reicht.

Diese äußere Wolke wird von der üblichen Art der Störungsrechnung nicht umfaßt, da dort nach den diskreten Eigenfunktionen entwickelt wird, während wir hier ausgesprochen die Eigenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums vor uns haben. Man kann nämlich, um den allgemeinen Charakter der gestörten Eigenfunktion summarisch zu charakterisieren, die zugefügte Störungsenergie auffassen als eine langsame, stetige Modifikation des Eigenwertes, wenn wir schrittweise immer mehr nach außen fortschreiten. Bewegen wir uns nach der negativen Platte zu, so läuft die Modifikation in der Richtung, daß wir dabei zu immer niedrigeren Quantenschalen gelangen. Dementsprechend wird der Funktionenverlauf immer schroffer gegen Null abfallen, wie es eben in den tieferen Schalen der Fall ist. Bewegen wir uns demgegenüber nach der positiven Platte zu, so gelangen wir zu immer höheren Schalen, die Funktion fällt immer langsamer gegen Null — die Ladungswolke nimmt also an Ausdehnung zu gegenüber den ursprünglichen Ausmaßen —, bis wir zu unendlich hohen Zuständen, also zum Termwert Null angelangt sind. Die Entfernung, wo das geschieht, braucht keineswegs weit weg zu liegen, schon bei einigermaßen großen Feldstärken sind wir noch durchaus in atomaren Dimensionen. Von da geht der Prozeß weiter, wir kommen nun ins Gebiet der positiven Termwerte, also ins kontinuierliche Spektrum. Dieses besteht tatsächlich aus periodischen Schwingungen mit langsam fallender Amplitude. Das Ansetzen der äußeren Ladungswolke als Fortsetzung der verbreiterten inneren Wolke ist also auf das allmähliche Übergehen in das kontinuierliche Spektrum zurückzuführen, und dieser Prozeß geht nun immer weiter, bis in der positiven Platte eine natürliche Grenze gesetzt wird. Die Frequenz der Schwingungen nimmt dabei dauernd zu, entsprechend den dauernd wachsenden Termwerten.

Der wesentlich verschiedene Charakter der Lösung auf der negativen, bzw. positiven Seite des Feldes klärt sich also folgendermaßen auf. Links sind die niedrigen Eigenwerte mit ihren exponentiell abfallenden Funktionen vertreten, rechts die hohen Eigenwerte mit ihren periodischen Funktionen. Der eine gestörte Quantenzustand repräsentiert uns schon alle Schalen des ungestörten Atoms, und zwar so, daß diese Schalen sich allmählich

ablösen, sie treten räumlich geordnet nebeneinander auf, nicht einfach superponiert. Auch die letztere Darstellung — wie sie die Störungstheorie verwendet — ist natürlich, wie immer, anwendbar, vorausgesetzt, daß wir auch das kontinuierliche Spektrum mit zu Hilfe nehmen. Aber diese Entwicklung ist keine natürliche, da man künstlich erzwingen muß, daß abteilungsweise nur je eine Eigenfunktion zur Geltung kommen soll, während die anderen sich jeweils durch Interferenz auslöschen.

Aus der asymptotischen Abschätzung für große Entfernungen können wir noch ein sehr eigentümliches Moment entnehmen. Unsere Differentialgleichung zerfällt nach entsprechender Separation — im vorliegenden Falle in parabolischen Koordinaten — in einzelne gewöhnliche Differentialgleichungen. Entsprechend der unsymmetrischen Rolle der beiden Seiten des Feldes zeigt die Gleichung der einen parabolischen Koordinate ein elliptisches, das der anderen ein hyperbolisches Verhalten. Richten wir unser Augenmerk auf die letztere Gleichung. Von den beiden allgemeinen Lösungen fällt die eine weg, weil sie im Nullpunkt eine Singularität hat. Die andere kommt im allgemeinen darum nicht in Frage, weil sie exponentiell nach dem Unendlichen zu ansteigt. Nur bei bestimmten Energiewerten, den „Eigenwerten", wird dieses Ansteigen vermieden. Nun zeigt uns aber die Abschätzung im elektrischen Felde, daß nunmehr der exponentielle Charakter der Funktion in großer Entfernung nicht mehr existiert, daß an seine Stelle vielmehr ein periodisches Verlaufen tritt. Also ein durchaus regulärer, zulässiger Verlauf. Damit fällt also die Unendlichkeitsstelle als Auswahlstelle für den Eigenwert weg, und da im Nullpunkt eine der beiden Lösungen immer übrig bleibt und andere „gefährliche" Stellen nicht zu überwinden sind, so muß also bei jedem Energiewert eine überall reguläre Lösung existieren. Damit wird aber auch die Hauptquantenzahl, der Termwert des ganzen Zustandes, unbestimmt. Dieses Resultat ist überaus merkwürdig, ja im ersten Augenblick so unbegreiflich, daß man an seiner Richtigkeit zu zweifeln neigt. Man hat also jetzt ein kontinuierliches Termspektrum von $-\infty$ bis $+\infty$, die diskreten Spektralterme scheinen in Verlust geraten zu sein.

Die nähere Betrachtung klärt den Sachverhalt auf. Die Störung wird ja erst in großer Entfernung wirklich überwiegend, am Anfang bleibt das exponentielle Ansteigen der Funktion noch erhalten. Erst langsam setzt ein allmähliches Abbiegen ein mit schließlichem Übergehen in den periodischen Verlauf. Inzwischen ist aber die Funktion schon sehr angestiegen, die Amplitude der Schwingungen wird also sehr groß. Andererseits haben wir doch die Normierung auf 1 — die Erhaltung der Gesamt-

ladung. Und da das Gebiet, auf das sich die Schwingungen erstrecken, sehr ausgedehnt ist, muß die Amplitude sehr klein bleiben. Damit wird dann der erste Anstieg der Funktion ins Unmeßbare heruntergedrückt. Nun kommt ja für die Linienaussendung gerade nur dieser erste Anstieg, nämlich der zentrale Verlauf der Eigenfunktion in Frage. Denn denken wir uns etwa die Aussendung der $H\gamma$-Linie als Übergang zwischen dem zweiten und fünften Zustand. Nehmen wir vom zweiten Zustand diejenige Eigenfunktion, die zum „richtigen" Termwert gehört, die also nach außen von Anfang an exponentiell abfällt. Dann ist bei der Bildung des elektrischen Momentes der eine Faktor in einer Entfernung, wo der periodische Gang der fünften Eigenfunktion einsetzen würde, praktisch schon gegen Null abgesunken. Es kann also die äußere Ladungswolke keinen Beitrag zum Moment und somit zur Linienintensität liefern, sie hat nur die Wirkung, daß sie von der inneren Wolke viel Ladung absaugt und somit die Amplitude der letzteren, die für die Momentbildung allein in Frage kommt, stark herunterdrückt, was ein Heruntergehen bzw. praktisches Verschwinden der Intensität zur Folge hat. Gehört andererseits auch die zweite Eigenfunktion zu einem „falschen" Termwert, so verlaufen beide Eigenfunktionen praktisch außerhalb, in der äußeren Wolke, mit sehr kleinen Amplituden, und da zwischen ihnen keine festen Phasenbeziehungen bestehen, kann es nicht zu einem Aufschaukeln kommen, das Integral pendelt ständig zwischen kleinen Grenzen und bleibt im ganzen unmeßbar klein.

Das kontinuierliche Termspektrum ist also wirklich vorhanden, die Besetzung dieses Kontinuums ist aber so schwach, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten im allgemeinen praktisch Null werden, mit Ausnahme einzelner steiler Maxima: der Spektralterme. Diese liegen aber nun nicht mehr unendlich scharf an einer bestimmten Stelle. Die Spektrallinien erhalten bereits in den stationären Zuständen eine endliche Breite.

Nach diesen allgemeinen qualitativen Ausführungen gehen wir dazu über, die Verhältnisse in ihren quantitativen Einzelheiten zu untersuchen. Wir wenden uns also jetzt unmittelbar zur Behandlung der Schrödingerschen Differentialgleichung, wobei wir nicht mehr die Lösung der ungestörten Gleichung zugrunde legen und diese zu modifizieren suchen, wie das bisher geschehen ist, sondern die Gleichung direkt auflösen. Man kann allerdings nicht etwa die exakte Lösung in geschlossener Form darstellen, es gelingt aber, eine gut brauchbare Näherung zu finden, die in übersichtlicher Form erscheint und in ihrer Genauigkeit trotzdem aus-

reicht. Das Verfahren läßt sich außerdem, wenn es sich als nötig erweist, durch weitere Näherungen noch exakter ausbauen.

Wir benutzen zum großen Teil dieselben Bezeichnungen, die auch Schrödinger in seiner grundlegenden Abhandlung verwendet hat*. Von den beiden parabolischen Koordinaten ξ_1 und ξ_2 ändert sich nur ξ_1, wenn wir auf der z-Achse nach der negativen Platte zu gehen (ξ_2 ist dabei Null) und nur ξ_2 (mit $\xi_1 = 0$), wenn wir nach der positiven Platte zu gehen. Es wird also für die Eigenfunktion, die zu ξ_1 gehört, der elliptische, für die andere, die zu ξ_2 gehört, der hyperbolische Fall vorliegen. Da es uns auf jene Momente ankommt, die von der bisherigen Darstellung nicht geliefert werden, brauchen wir uns nur mit der zweiten Gleichung zu beschäftigen.

Wir führen eine natürliche Längeneinheit ein, die wir — da es sich für uns zweckmäßiger erweist — zweimal so groß wählen, als die von Schrödinger gewählte Einheit, also gleich $2la_0$ setzen, wenn a_0 den Radius der Bohrschen Grundbahn bedeutet und l die Hauptquantenzahl des betrachteten Zustandes. Unsere Gleichung lautet dann folgendermaßen:

$$\varphi'' + \frac{\varphi'}{x} + \left(-1 + \varepsilon x + \frac{2k_2 + n + 1}{x} - \frac{n^2}{4x^2}\right)\varphi = 0. \tag{1}$$

x hat hier die Bedeutung der zweiten parabolischen Koordinate (also das ξ_2 bei Schrödinger), φ die zu ihr gehörige Eigenfunktion, (Λ_2), k_2 die zweite parabolische Quantenzahl, n die azimutale Quantenzahl. Die Bedeutung des „Störungsparameters" ε ist:

$$\varepsilon = \frac{2a_0^2}{e} F l^3 = 1{,}17 \cdot 10^{-7} F_{[ES]} l^3 = 0{,}39 \cdot 10^{-9} F_{\text{Volt/cm}} l^3. \tag{2}$$

Wir bringen vorerst unsere Gleichung in eine Form, in der die erste Ableitung nicht mehr auftritt. Das erreichen wir durch die Substitution

$$\varphi = \frac{u}{\sqrt{x}}, \tag{3}$$

und erhalten für u:

$$u'' + \left(-1 + \varepsilon x + \frac{2k_2 + n + 1}{x} - \frac{n^2 - 1}{4x^2}\right) u = 0. \tag{4}$$

Es kommt jetzt darauf an, den stark veränderlichen, eventuell exponentiellen Teil unserer Lösung ausfindig zu machen und als Hauptglied abzutrennen. Beim ungestörten Problem würden wir e^{-x} ablösen, entsprechend der asymptotischen Gleichung:

$$u'' - u = 0. \tag{5}$$

* Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926.

Nun wird es zweckmäßig sein, ebenso vorzugehen, aber das Störungsglied εx mit hinzuzunehmen. Wir schreiben also unsere Lösung in folgender Form:

$$u = Aw, \tag{6}$$

wo w durch folgende Gleichung bestimmt sein soll:

$$w'' + (-1 + \varepsilon x)\, w = 0. \tag{7}$$

Dann bleibt für den „Amplitudenfaktor" A folgende Bestimmungsgleichung übrig:

$$A'' + 2\frac{w'}{w}A' + \left(\frac{2k}{x} - \frac{b}{x^2}\right)A = 0, \tag{8}$$

wenn wir der kürzeren Schreibweise halber setzen:

$$k = k_3 + \frac{n+1}{2}, \quad b = \frac{n^2-1}{4}. \tag{9}$$

Die Differentialgleichung für w gehört zu jenen, die auf wohluntersuchte Funktionen zurückzuführen sind. Sie führt nämlich auf Besselsche Funktionen. Die Lösung ergibt sich in folgender Form*:

$$w = \sqrt{\varepsilon x - 1}\, Z_{1/3}\left(\frac{2}{3\varepsilon}\sqrt{\varepsilon x - 1}^{\,3}\right). \tag{10}$$

$Z_{1/3}(\bar{x})$ bedeutet hierbei eine Zylinderfunktion von der Ordnung $\frac{1}{3}$. (Wir schreiben $\bar{x}$ statt des üblichen x, da x schon eine andere Bedeutung hat.) Es kommen also die beiden Besselschen Funktionen $J_{1/3}(\bar{x})$ und $J_{-1/3}(\bar{x})$ in Frage. Und zwar sind beide durchaus brauchbar, der Faktor $\bar{x}^p$, $(p = \frac{1}{3})$, der für $J_{-1/3}(\bar{x})$ eine Singularität bei $\bar{x} = 0$ (das wäre also bei $x = 1/\varepsilon$ in unserem Falle) bedingt, kürzt sich gegen den ersten Faktor. In der Fig. 1 ist der Verlauf der beiden Besselschen Funktionen graphisch dargestellt. Und zwar benötigen wir dieselben sowohl für reelle, wie für imaginäre Argumente. Denn rechts von der charakteristischen Stelle $x = 1/\varepsilon$ haben wir reelle, links davon rein imaginäre Argumente einzusetzen. Dabei bleibt aber alles reell, der Faktor $\bar{x}^p$, der etwas Imaginäres geben könnte, vereinigt sich mit dem ersten Faktor und wird wieder reell.

Schon die Betrachtung unserer Figur lehrt, daß die Besselschen Funktionen schon sehr bald periodisch werden. Und bedenken wir, daß die Funktion bei einem Argument zu nehmen ist, das die kleine Größe ε im Nenner enthält, so sehen wir, daß sich x nur sehr wenig von der Stelle $x = 1/\varepsilon$ zu entfernen braucht, um bereits die asymptotische Dar-

* Siehe z. B. E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln mit Formeln und Kurven. S. 167. Berlin und Leipzig, Teubner, 1923.

stellung der Funktion in Anwendung bringen zu können. Wir dürfen darum setzen:

$$Z_{1/3}(x) = \frac{e^{ix}}{\sqrt{x}}, \tag{11}$$

wobei sowohl der reelle wie der imaginäre Teil für sich brauchbar ist, bzw. eine beliebige Kombination der beiden. Für unsere Funktion w be-

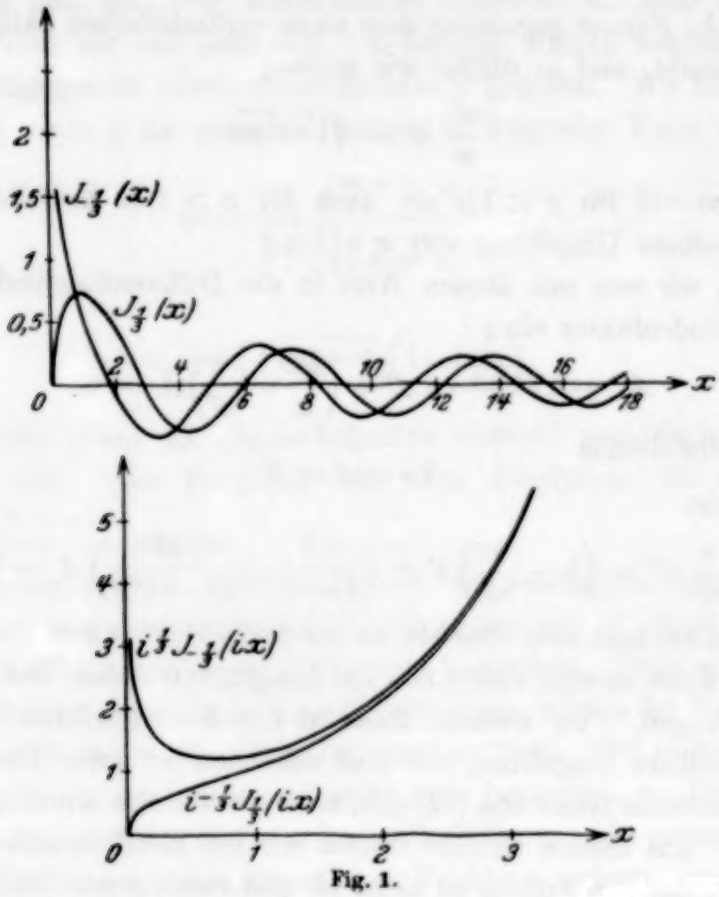


Fig. 1.

deutet dies dann, daß wir für $x > 1/\varepsilon$ und nicht zu nahe an $x = 1/\varepsilon$ herankommend praktisch setzen dürfen:

$$w(x) = \frac{e^{\frac{2}{3}\sqrt{\varepsilon x - 1}^3}}{\sqrt[4]{\varepsilon x - 1}}. \tag{12}$$

Ebenso zeigt die Betrachtung der Funktion bei imaginären Argumenten, daß auch dort schon sehr rasch ein exponentielles Anwachsen erfolgt, das asymptotische Verhalten wird auch da schon sehr rasch erreicht. Wir dürfen darum

$$Z_{1/3}(ix) = \frac{e^x}{\sqrt{x}} \tag{13}$$

setzen und dementsprechend für $x < 1/\varepsilon$, und nicht zu nahe an $x = 1/\varepsilon$ herankommend schreiben:

$$w(x) = \frac{e^{\frac{2}{3\varepsilon}\sqrt{1-\varepsilon x}^{3}}}{\sqrt[4]{1-\varepsilon x}}. \tag{14}$$

Bilden wir nun w/w', so haben wir zu bedenken, daß der langsam veränderliche Nenner gegenüber dem stark veränderlichen Zähler praktisch konstant bleibt, und so dürfen wir setzen:

$$\frac{w'}{w} = -\sqrt{1-\varepsilon x}. \tag{15}$$

Dies gilt sowohl für $x < 1/\varepsilon$ als auch für $x > 1/\varepsilon$, natürlich nicht für die unmittelbare Umgebung von $x = 1/\varepsilon$.

Gehen wir nun mit diesem Wert in die Differentialgleichung (8) für den Amplitudenfaktor ein:

$$A'' - 2\sqrt{1-\varepsilon x}\,A' + \left(\frac{2k}{x} - \frac{b}{x^2}\right)A = 0. \tag{16}$$

Mit der Substitution

$$1 - \varepsilon x = t^2 \tag{17}$$

erhalten wir:

$$\frac{\varepsilon}{4t^2}A'' + \left(1 - \frac{\varepsilon}{4t^3}\right)A' + \left(\frac{2k}{1-t^2} - \frac{\varepsilon b}{(1-t^2)^2}\right)A = 0. \tag{18}$$

Wir haben nun zwei Gebiete zu unterscheiden: $\varepsilon x > 1$ und $\varepsilon x < 1$. Im ersten Falle bewegt sich t auf der imaginären Achse und wächst von Null angefangen. Im zweiten Falle ist t reell und wächst von 0 bis 1. Die unmittelbare Umgebung von Null schließen wir aus. Damit nämlich die asymptotische Näherung (12) gilt, muß sowieso t^3/ε schon einigermaßen groß sein. Aus diesem Grunde dürfen wir im Koeffizienten von A' das Glied $\varepsilon/4\,t^3$, das von Anfang an klein ist und rasch gegen Null fällt, neben Eins vernachlässigen. Und da auch das erste Glied der Gleichung einen kleinen und rasch fallenden Faktor enthält, dürfen wir auch dieses Glied weglassen, wenigstens nach der Seite $\varepsilon x > 1$ zu. Im letzten Glied machen wir folgende Näherung:

$$\frac{2k}{1-t^2}\left(1 - \frac{\varepsilon b}{2k}\frac{1}{1-t^2}\right) = \frac{2k}{(1-t^2)\left(1 + \frac{\varepsilon b}{2k}\frac{1}{1-t^2}\right)} = \frac{2k}{1-t^2+\frac{\varepsilon b}{2k}}$$

und erhalten schließlich für $\varepsilon x > 1$ folgende angenäherte Gleichung:

$$\frac{A'}{A} = -\frac{2k}{1-t^2+\frac{\varepsilon b}{2k}}. \tag{19}$$

Die Integration ergibt:

$$A = C\left[\frac{1 + \frac{\varepsilon b}{4k} - t}{1 + \frac{\varepsilon b}{4k} + t}\right]^{k - \frac{i}{4}b} \tag{20}$$

Bedenken wir nun, daß t im betrachteten Abschnitt imaginär ist, so erkennen wir, daß wir nur eine von t abhängige Phase bekommen, die Amplitude hingegen ist durch die Konstante C gegeben. Wir können also im Abschnitt $\varepsilon x > 1$ die gesuchte Lösung in folgender Form schreiben:

$$\varphi = \frac{C}{\sqrt{x}} \frac{e^{i(\omega_x x + \nu_x)}}{\sqrt[4]{\varepsilon x - 1}} \tag{21}$$

mit

$$\omega_x = \tfrac{2}{3}\sqrt{\varepsilon x - 1}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon x}\right). \tag{22}$$

Es ergeben sich somit im „hyperbolischen Gebiet" periodische Schwingungen mit wachsender Frequenz und einer Amplitude, die nach dem Gesetz $\sqrt{x}\sqrt[4]{\varepsilon x - 1}$ abfällt.

Wir kommen nun zum Gebiet $\varepsilon x < 1$, wo t zwischen Null und Eins variiert. Auch hier dürfen wir den Koeffizienten von A' gleich 1 setzen, das Glied mit A'' ist jedoch vorsichtiger zu behandeln. Denn obwohl sein Koeffizient klein ist, kann es doch stark anwachsen, infolge der Singularität, die im letzten Glied der Gleichung bei $t = 1$ auftritt. Wir wollen, ebensowenig wie an $t = 0$, auch an $t = 1$ nicht ganz heranrücken. Das ist auch nicht notwendig, denn für kleine x ist ja die Störung noch gering, da kann man noch praktisch mit der ungestörten Funktion rechnen, eventuell die Störung durch Reihenentwicklung berücksichtigen. Darum ist es gestattet, das erste Glied nur näherungsweise in Rechnung zu setzen. Es kommt nur für die Werte von t in Frage, die von Eins wenig verschieden sind, und so setzen wir von vornherein im Koeffizienten $t = 1$ und schreiben die Gleichung in folgender Form:

$$\frac{A'}{A} = -\frac{2k}{\left(1 - t^2 + \frac{\varepsilon b}{2k}\right)\left(1 + \frac{\varepsilon}{4}\frac{A''}{A'}\right)}. \tag{23}$$

Aus der angenäherten Lösung (20), die auch hier gelten würde, wenn man das Glied mit A'' vernachlässigen dürfte, entnehmen wir nun den angenäherten Wert von A''/A'. Wir berücksichtigen dabei, daß man im

Verhältnis zum Zähler den Nenner in der Gegend von $t = 1$ konstant betrachten kann und finden so:

$$\frac{A''}{A'} = \frac{k-1}{t-1}. \tag{24}$$

Diesen Wert in die Gleichung eingesetzt, ergibt sich in genügender Näherung:

$$\frac{A'}{A} = -\frac{2k}{1-t^2+\frac{\varepsilon b}{2k}-\frac{\varepsilon}{2}(k-1)}. \tag{25}$$

Die Integration, die ganz ähnlich wie bei (19) elementar ausführbar ist, führt auf folgendes Resultat:

$$A = \left[\frac{1+\frac{\varepsilon}{4}\left(\frac{b}{k}-\frac{k}{2}\right)-t}{1+\frac{\varepsilon}{4}\left(\frac{b}{k}-\frac{k}{2}\right)-t}\right]^k. \tag{26}$$

Wir haben dabei schon diejenigen Größen weggelassen, die außerhalb der von uns erstrebten Genauigkeitsgrenze liegen. Allerdings könnte man im Nenner auch einfach $1+t$ setzen, wir haben das Korrektionsglied aus später zu ersehenden Symmetriegründen beibehalten.

Für kleine Werte von x ist t in der Nähe von 1, man kann dann setzen:

$$t = \sqrt{1-\varepsilon x} = 1 - \frac{\varepsilon}{2}x. \tag{27}$$

Der Amplitudenfaktor wird dann angenähert:

$$\left(\frac{\varepsilon}{4}\right)^k \left(x - \frac{k}{2} + \frac{b}{2k}\right)^k. \tag{28}$$

Schreiben wir jetzt die ganze Lösung hin, unter Berücksichtigung von (3), (6), (14) und setzen wir für k und b wieder die Quantenzahlen nach (9) ein, so ergibt sich für kleine, aber nicht zu kleine x:

$$\varphi = C\left(x - \frac{2k_2+n+1}{4} + \frac{n^2-1}{4(2k_2+n+1)}\right)^{k_2+\frac{n}{2}} e^{-x} \tag{29}$$

mit

$$C = \left(\frac{\varepsilon}{4}\right)^k e^{\frac{\varepsilon}{4}}. \tag{30}$$

Setzen wir zur ersten Orientierung $n = 0$, dann wissen wir, daß die ungestörte Eigenfunktion durch

$$e^{-x} L_k(2x) \tag{31}$$

gegeben ist, wenn $L_k(x)$ das k-te Laguerresche Polynom bedeutet. (Unser x ist nämlich halb so groß wie das üblicherweise benutzte.) Nun kann man das Laguerresche Polynom k-ter Ordnung für $x > k$ gut folgendermaßen approximieren*:

$$L_k(x) = (x-k)^k. \tag{32}$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit unserer Lösung, so sehen wir, daß die letztere sich tatsächlich für kleine x gut an die Funktion ohne Feld anschließt.

Unsere ursprüngliche Differentialgleichung muß, da sie von zweiter Ordnung ist, im allgemeinen zwei Lösungen besitzen. Tatsächlich bekamen wir auch für das hyperbolische Gebiet zwei Lösungen, da die Lösung in komplexer Form erschien. Ähnlich muß es aber auch im elliptischen Gebiet $\varepsilon x < 1$ sein. In der Tat liegt es hier so, daß die Zweideutigkeit der Wurzel die zweite Lösung bedingt. Nehmen wir in (14) die Wurzel im Exponenten mit negativem Vorzeichen, so ist auch das eine asymptotische Lösung der Gleichung (7); entsprechend der Hankelschen Funktion $H_p^{(1)}(ix)$. In der Differentialgleichung (18) für die Amplitude bedeutet das dann einen Vorzeichenwechsel im Glied A', indem dort in der Klammer $+1$ durch -1 zu ersetzen ist. Denselben Effekt erzeugt aber auch ein Vorzeichenwechsel von t. So erhalten wir also die zur zweiten Lösung gehörende Amplitude einfach, indem wir t durch $-t$ ersetzen. Schauen wir uns nun den Ausdruck (26) an, so sehen wir, daß ein Vorzeichenwechsel in t einfach den Übergang zum reziproken Wert bedeutet. Und wenn wir bedenken, daß auch im Exponenten von w dasselbe geschieht, so wird die neue Lösung sehr einfach auf die frühere zurückgeführt. Wir können unter Berücksichtigung von (3) und (14) schreiben:

$$\varphi_2 = \frac{1}{x\sqrt{1-\varepsilon x}\,\varphi_1}. \tag{33}$$

Damit sind wir schon fast am Ziele. Wir haben die Lösung für $\varepsilon x < 1$ und haben sie für $\varepsilon x > 1$. Könnten wir die beiden Lösungen aneinander anschließen, so hätten wir schon die gesuchte Lösung unserer Gleichung. Für sehr kleine ε ist das auch der Fall. Dann kommt man nämlich von beiden Seiten so nahe an die Stelle $x = 1/\varepsilon$ heran, daß man in dem übrigbleibenden kleinen Gebiet $2k/x = \text{const} = 2k\varepsilon$ setzen darf. (Der quadra-

* Man gewinnt diese Näherung durch eine ganz ähnliche approximative Behandlung der Laguerreschen Differentialgleichung, wie wir sie oben für unsere Gleichung angewendet haben.

tische Term in der Energiefunktion ist ganz zu vernachlässigen.) Nun erscheint aber in dem kritischen Gebiet einfach die Funktion w selbst, denn die Gleichung lautet dann:

$$u'' + (-1 + \varepsilon x + 2k\varepsilon)\, u = 0, \tag{34}$$

und diese Gleichung ist mit der bestimmenden Gleichung für w identisch, nur mit einer kleinen Koordinatenverschiebung von x, die aber unwesentlich ist, solange εk klein bleibt. Dann haben wir also in der Mitte die Funktion w

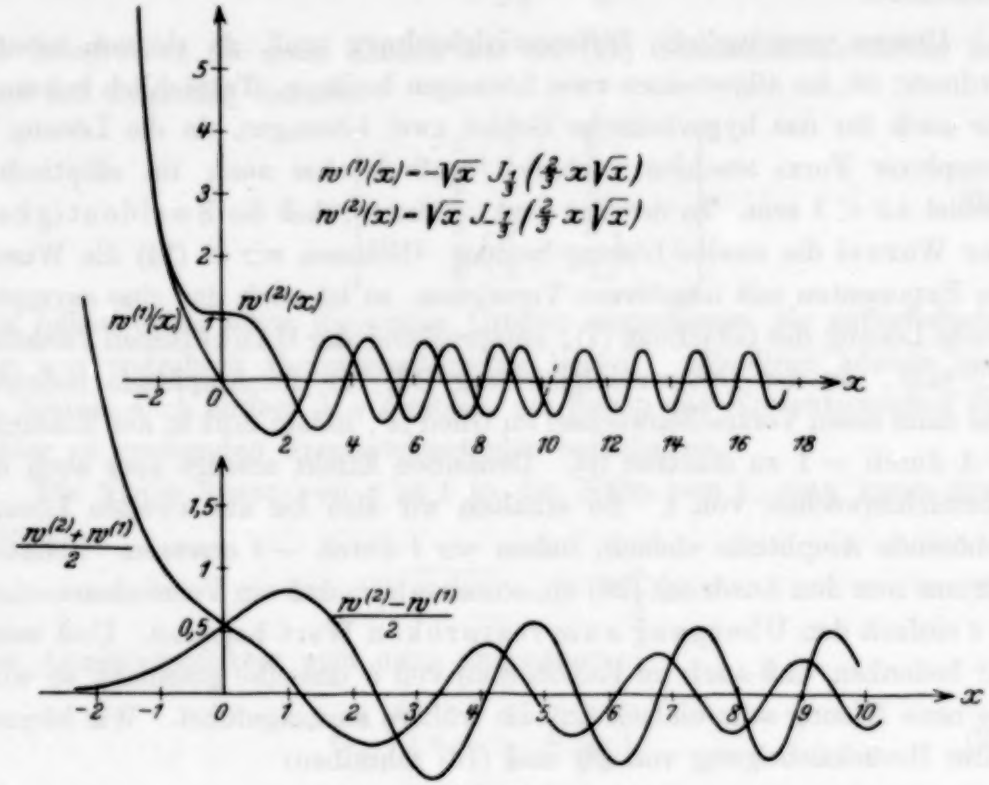


Fig. 2.

selbst mit der Amplitude 1, rechts und links schließen sich die gefundenen Lösungen, deren Amplituden ebenfalls gegen 1 gehen, unmittelbar an.

Die Funktion w hat die Eigentümlichkeit, daß sie von einem exponentiellen Charakter unmittelbar und ohne jede Singularität in einen periodischen Charakter übergeht. Wählen wir für die Zylinderfunktion in (10) $J_{1/3}$ oder $J_{-1/3}$, so bekommen wir beidemal nach links ein exponentielles Ansteigen. (Die Kurven $w^{(1)}$ und $w^{(2)}$ in der Figur.) Wählen wir hingegen die Kombination $J_{1/3} - J_{-1/3}$, so bekommen wir nach links ein exponentielles Abfallen. Das asymptotische Verhalten wird auf beiden Seiten praktisch sehr rasch erreicht. Es wird in folgender Zusammenstellung

wiedergegeben, wenn wir der Bequemlichkeit halber noch die Größe $\xi = \sqrt[3]{\varepsilon}\,(x - 1/\varepsilon)$ einführen:

	$\xi < 0$	$\xi > 0$
bei $w^{(1)}$	$e^{-\frac{2}{3}\xi\sqrt{-\xi}}$	$2\cos\left(\frac{2}{3}\xi\sqrt{\xi} - \frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{6}\right)$
bei $w^{(2)}$	$e^{-\frac{2}{3}\xi\sqrt{-\xi}}$	$2\cos\left(\frac{2}{3}\xi\sqrt{\xi} - \frac{\pi}{4} + \frac{\pi}{6}\right)$
bei $\frac{w^{(1)} + w^{(2)}}{2}$	$e^{-\frac{2}{3}\xi\sqrt{-\xi}}$	$2\cos\left(\frac{2}{3}\xi\sqrt{\xi} - \frac{\pi}{4}\right)\cos\frac{\pi}{6}$
bei $\frac{w^{(1)} - w^{(2)}}{2}$	$-e^{+\frac{2}{3}\xi\sqrt{-\xi}}\sin\frac{\pi}{3}$	$2\sin\left(\frac{2}{3}\xi\sqrt{\xi} - \frac{\pi}{4}\right)\sin\frac{\pi}{6}$

Hinzu kommt der Amplitudenfaktor, der rechts $(\varepsilon x - 1)^{-1/4}$, links $(1 - \varepsilon x)^{-1/4}$ beträgt. (Unter Weglassung des für uns unwesentlichen numerischen Faktors $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}$.)

Von besonderem Interesse ist, zu untersuchen, mit welcher Amplitude sich die Schwingung im hyperbolischen Gebiet schließlich ausbilden wird. Normieren wir den Faktor unserer Lösung so, daß sie im ersten praktisch ungestörten Teile des Verlaufes die übliche Amplitude bekommen soll. Dann müssen wir, um zum Ausdruck (31) zu gelangen, unsere Lösung links folgendermaßen ansetzen (unter Weglassung jener Korrektionsglieder die nur für den ersten Anstieg wesentlich sind):

$$u = \left(\frac{8}{\varepsilon}\right)^k e^{-\frac{2}{3\varepsilon}} \left(\frac{1-t}{1+t}\right)^k \frac{e^{\frac{2}{3\varepsilon}t^3}}{\sqrt{t}}. \tag{35}$$

Für die Amplitude bei $t = 0$ und damit für die Schwingungsamplitude des hyperbolischen Bereiches erhalten wir somit folgenden Ausdruck:

$$C_0 = \left(\frac{8}{\varepsilon}\right)^k e^{-\frac{2}{3\varepsilon}}. \tag{36}$$

Der Wert dieses Produktes ist außerordentlich klein infolge des e-Faktors, solange ε und k sehr klein sind. Bedenken wir jedoch, daß ε nicht nur von der Feldstärke abhängt, sondern auch von der Hauptquantenzahl, die sogar in dritter Potenz eingeht. Gehen wir also von Schale zu Schale immer mehr nach außen, so wächst ε sehr stark an. Gleichzeitig kann auch k immer größere Werte annehmen, denn es kann in jeder Schale

von Null angefangen alle Werte durchlaufen bis zur Hauptquantenzahl, vermindert um $\frac{1}{2}$.

Die Größe der Störung kann durch eine einzige Zahl, nämlich durch das Produkt $k\varepsilon$ charakterisiert werden. Offenbar ist nämlich das Ausschlaggebende, in welcher Entfernung das Kontinuum einsetzt, wobei es nicht auf die Entfernung an und für sich ankommt, sondern auf das Verhältnis zu jener Entfernung, wo sich das Maximum des betreffenden Zustandes im ungestörten Falle ausbilden würde. Letzteres ist ungefähr bei $\frac{3}{2}k$ der Fall, während das Kontinuum in der Gegend $1/\varepsilon$ einsetzt. Also ist das Verhältnis tatsächlich durch $k\varepsilon$ bestimmt.

In der Tat kommt dieser Umstand auch in unserer Lösung zum Ausdruck. Wir spalten den nicht charakteristischen Faktor $\sqrt{x}\sqrt[4]{1-\varepsilon x}$ im Nenner, der nur stören würde, ab, setzen also:

$$\varphi = \frac{v}{\sqrt{x}\sqrt[4]{1-\varepsilon x}}. \tag{37}$$

Dann ist:

$$v = \left(\frac{1-t}{1+t}\right)^k e^{\frac{2}{3\varepsilon}t^3}. \tag{38}$$

Dieser Ausdruck läßt sich nun so schreiben:

$$v = \left[\frac{1-t}{1+t}\, e^{\frac{2}{3\varepsilon k}t^3}\right]^k. \tag{39}$$

Führen wir also folgende Funktion ein:

$$f(t) = \frac{1-t}{1+t}\, e^{\frac{2}{3\alpha}t^3}. \tag{40}$$

Dann erhalten wir v einfach, indem wir die k-te Potenz dieser Funktion bilden. Bei demselben Störungsmaß $\alpha = k\varepsilon$ unterscheiden sich also die verschiedenen Zustände einfach nur dadurch, daß man eine entsprechende Potenz ein und derselben Funktion zu nehmen hat. Dazu war allerdings eine vorherige Normierung des Maßstabes erforderlich, was sich darin kund tat, daß das ganze elliptische Störungsgebiet auf 1 gebracht wird, wie das im Einführen der Größe $t = \sqrt[4]{1-\varepsilon x}$ als Veränderliche zum Ausdruck kommt.

Das Studium der Funktion (40) gibt uns vollständigen Aufschluß über die Verhältnisse bei hohen Feldstärken. Bei kleinen Feldstärken

fällt die Kurve sehr steil von einem sehr hohen Maximum herab. Bei steigendem α wird das Maximum flacher, die Kurve verbreitert sich allmählich. Symmetrisch zu $t^2 = \frac{1}{2}$, also $x = 1/2\,\varepsilon$, hat sie links ein starkes Maximum und rechts ein schwaches Minimum. Diese Stellen nähern sich immer mehr der Mitte, wobei das Maximum immer abgeflachter wird.

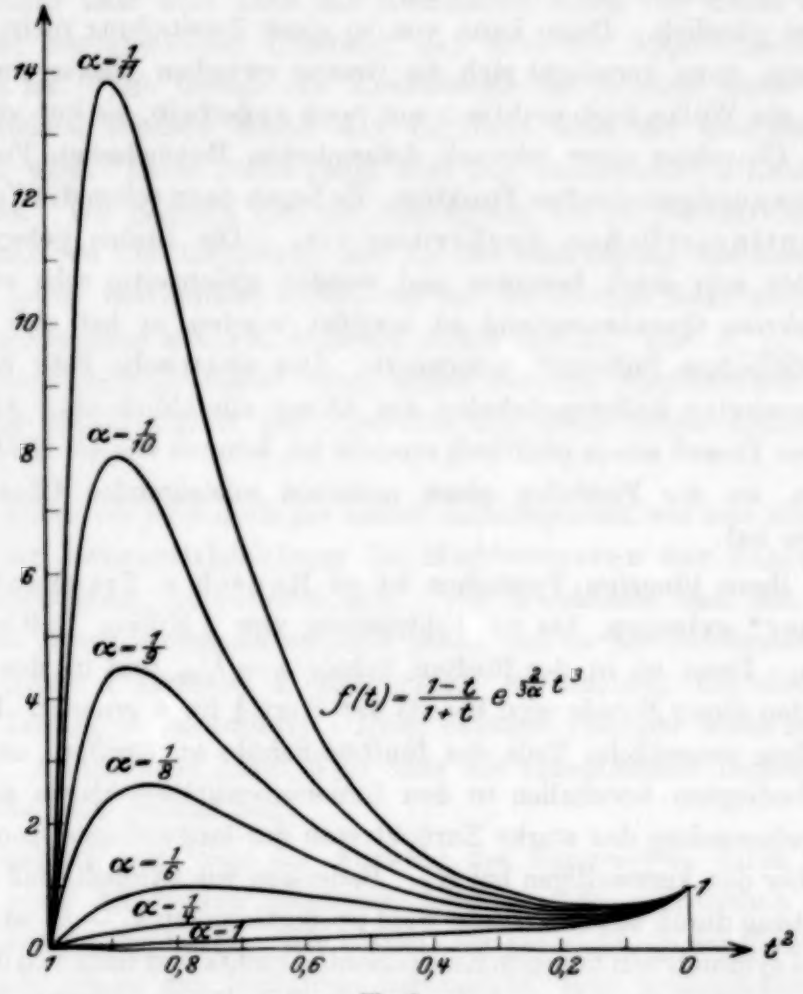


Fig. 3.

Schließlich bei $\alpha = \frac{1}{4}$ haben wir in der Mitte einen Inflexionspunkt, das Maximum ist nicht mehr da, die Kurve hat einen monoton ansteigenden Charakter bekommen. Die Funktion verliert immer mehr im inneren Gebiet, sie verlagert sich ganz nach außen.

Physikalisch bedeutet das folgendes: Solange wir im Gebiet kleiner Störung sind, d. h. solange die Stelle, wo sich das Kontinuum anlagert, noch weit vom Maximum der Wolke entfernt ist, haben wir eine mäßige Deformation des Zustandes, eine kleine Verbreiterung nach außen, der

sich schließlich die äußere Wolke mit sehr kleiner Amplitude anschließt. Rückt die Grenze des Kontinuums immer mehr nach innen, so wird die Verbreiterung immer größer, und die Amplitude des kontinuierlichen Spektrums wächst im Verhältnis zum inneren Maximum. Rückt aber die Grenze allmählich ganz in das zentrale Gebiet herein, wo sich sonst erst das Maximum der Wolke ausgebildet hätte, so ändern sich die Verhältnisse gänzlich. Dann kann von so einer Zweiteilung nicht mehr die Rede sein, dann verwischt sich die Grenze zwischen innerer und äußerer Wolke, die Wolke liegt praktisch nur noch außerhalb, sie hat von Anfang an den Charakter einer schwach deformierten Besselschen Funktion — also einer quasiperiodischen Funktion. Es liegen dann schon die Verhältnisse des kontinuierlichen Spektrums vor. Die Linien gehen in ihrer Intensität sehr stark herunter und werden gleichzeitig sehr verbreitert. Der diskrete Quantenzustand ist zerstört worden, er hat sich zu einem „hyperbolischen Zustand" deformiert. Das elektrische Feld baut somit die exponierten äußeren Schalen des Atoms allmählich ab. Als Grenze, wo dieser Prozeß schon praktisch erreicht ist, können wir die Größe $k\varepsilon = \frac{1}{4}$ ansehen, wo die Funktion einen monoton ansteigenden Charakter bekommen hat.

In ihren jüngsten Versuchen ist es Rausch v. Traubenberg und Gebauer* gelungen, bis zu Feldstärken von 1 Million Volt/cm vorzudringen. Dann ist in der fünften Schale $\varepsilon = {}^1/_{20}$ und in den höchsten Zuständen dieser Schale wird bereits der Wert $\frac{1}{4}$ für α erreicht. Es werden also schon wesentliche Teile der fünften Schale angegriffen, und die dadurch bedingten Anomalien in den Linienintensitäten klären sich restlos auf. Insbesondere das starke Zurücktreten der langwelligen Komponenten gegenüber den kurzwelligen bei H_γ. Bedenken wir nämlich, daß die Termaufspaltung durch das elektrische Feld proportional zu $k_1 - k_2$ ist. Nehmen wir zwei symmetrisch liegende Komponenten rechts und links von der Hauptlinie, so vertauschen k_1 und k_2 einfach ihre Werte. Rechts ist also k_2 klein, links groß. Nun kommt es aber allein auf k_2 an, die zu k_1 gehörenden Eigenfunktionen befinden sich ja im normalen „elliptischen" Falle der Störung und werden nur unbedeutend modifiziert. Es werden also die Terme links stark geschwächt werden gegenüber den Termen rechts, es müssen somit bei der Ausstrahlung die kleinen Frequenzen sehr stark gegenüber den größeren zurücktreten. Die zweite Schale, die bei der Aussendung der H_γ-Linie auch in Frage kommt, ist demgegenüber noch als

* Die Naturwissenschaften 18, 132, 1930.

gänzlich ungestört zu betrachten, dort ist ja α auch in den höchsten Zuständen noch etwa 40mal kleiner*.

Bei so stark anwachsendem $k\varepsilon$ könnte man allerdings Bedenken haben, ob überhaupt unsere approximative Lösung noch Gültigkeit besitzt. Das ist aber im allgemeinen noch der Fall, nur in der Nähe von $t = 0$ nicht mehr. Dafür setzt aber auch das Kontinuum schon viel früher ein, und es besteht der glückliche Umstand, daß dort die Approximation noch eine gute ist. Die Grenze des Kontinuums ist ja nicht durch $\varepsilon x = 1$ charakterisiert, sondern durch den Umstand, daß die Energiefunktion dort Null wird. Diese Stelle rückt aber mit wachsendem α immer mehr nach links. Wir nehmen also die Lösung nur bis zu diesem Punkt und nun können wir die Amplitude, mit der die Schwingung des Kontinuums anfängt, leicht bestimmen, indem wir an der Grenze links noch unsere Lösung gebrauchen können, während rechts das $J_{1/3}$ und $J_{-1/3}$ im oben behandelten Sinne angesetzt wird, wobei sich die Koeffizienten aus der Forderung der Stetigkeit der Funktion und ihrer ersten Ableitung bestimmen.

Wir haben bis jetzt noch gar keinen Anhaltspunkt, wie man aus unserer Lösung der Differentialgleichung das Hervortreten der Eigenwerte, der Spektralterme, herauslesen soll. Wir erwähnten, daß das diskrete Spektrum strenggenommen verloren geht, und in der Tat brauchten wir für die Größe k keinerlei Einschränkung zu machen, um eine überall reguläre Lösung zu garantieren. Diese existiert vielmehr unter allen Umständen. Andererseits kann doch über die exzeptionelle Bedeutung der Eigenwerte kein Zweifel sein.

Tatsächlich liegt nun die Auswahl des Eigenwertes darin, daß wir nur die eine der beiden möglichen Lösungen des elliptischen Gebietes in Betracht gezogen haben. Wir wissen aber gar nicht, ob wir diese Lösung, die ja nicht bis an den Nullpunkt heranreicht, dem anfänglichen Verlauf der Funktion wirklich anpassen können. Im allgemeinen werden hierfür

---

* Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen haben Rausch v. Traubenberg, Gebauer und Lewin in Fortsetzung der genannten Versuche neue wichtige Beobachtungen von besonderer Schönheit mitgeteilt (Naturwissensch. **18**, 417, 1930). Man sieht auf den Aufnahmen im inhomogenen Felde das starke, sehr schroffe Heruntergehen bzw. praktische Verschwinden der Linienintensität von einer gewissen Feldstärke ab, die je nach den Komponenten (infolge k) verschieden ist, von Rot nach Violett zunehmend, und mit der Hauptquantenzahl (infolge s) abnehmend. Die quantitative Diskussion der Ergebnisse, die mit den Resultaten der vorliegenden Untersuchung im Einklang stehen, soll in einer besonderen Veröffentlichung erfolgen.

beide Lösungen erforderlich sein. Wir haben die zweite Lösung ausgerechnet und gesehen, daß sie zur ersten reziprok ist. Sie steigt im selben Maße exponentiell an, wie die normale Lösung exponentiell fällt. Tritt nun diese Lösung mit merklicher Stärke auf, so kommt sie im kontinuierlichen Gebiet ungeheuer angewachsen an und bedingt dort eine enorme Amplitude, wodurch dem inneren Teil die ganze Ladung entzogen wird.

Eine merkliche Linienintensität kann man also nur erwarten, wenn die zweite Lösung nicht auftritt und diese Bedingung ist mit der Forderung eines Eigenwertes äquivalent*. Dieses Auswahlprinzip geht allerdings bei sehr großer Störung verloren. Dort wird die reziproke Lösung nicht mehr anomal, weil schon die normale Lösung sehr stark abgedämpft ist, die beiden Lösungen sind in ihrem Charakter nicht mehr stark verschieden. Dort wird also die Intensität durch das Auftreten der zweiten Lösung nicht mehr stark modifiziert, wir bekommen in diesem Gebiet stark geschwächte, aber gleichzeitig stark verbreiterte Linien.

Über diese qualitative Beschreibung hinaus sind wir aber in der Lage, auch für die normalen Spektralterme auszurechnen, mit welcher Schärfe dieselben zu garantieren sind, wie groß die natürliche Breite der Spektrallinien — besser gesagt der Spektralterme — ist. Denken wir uns, wir befinden uns genau an der Stelle des richtigen Termwertes, d. h. an einer Stelle, wo die anormale Lösung nicht auftritt. Nehmen wir jetzt eine kleine Verschiebung des Termwertes vor. Das bedingt eine schwache Modifikation unserer Lösung, die wir auf Grund der Störungstheorie behandeln können. Wir wissen andererseits, worin diese Störung besteht: Es tritt jetzt auch die zweite Lösung auf. Wir schreiben also unsere Lösung in folgender Form:

$$\varphi = \varphi_1 + \gamma \varphi_2, \tag{41}$$

und es handelt sich darum, den Faktor γ zu bestimmen.

Setzen wir unsere gestörte Differentialgleichung in folgender allgemeinen Form an (sie soll sich selbst adjungiert sein):

$$D(\varphi) = -\tau \varphi_1, \tag{42}$$

* Da es bei dieser für die Auswahl des Eigenwertes bestimmenden Bedingung nur auf den ersten Anlauf der Funktion in der Umgebung des Nullpunktes ankommt, wird die Lage der Termwerte — bzw. wie wir hier sagen müssen: die zu den Intensitätsmaxima gehörenden Termwerte — durch die von Schrödinger auf Grund der Störungstheorie gegebenen Berechnung richtig dargestellt, da der spätere gänzlich modifizierte Funktionenverlauf, wo die Störungsrechnung unbrauchbar wird, für diese Frage ganz ohne Belang ist.

wenn τ die kleine Änderung des Eigenwertes bezeichnet. Im Sinne der Störungsrechnung dürfen wir nämlich rechts angenähert φ durch φ_1 ersetzen. Unter Zuhilfenahme der Lösung der homogenen Gleichung — also in unserem Falle φ_1 — kann man nun folgende Integralumformung machen:

$$\int [\varphi_1 D(\varphi) - \varphi D(\varphi_1)]\, dx = -\tau \int \varphi_1^2\, dx. \tag{43}$$

Das links stehende Integral kann man aber in eine Randwertdifferenz umformen. In unserem Falle ergibt sich:

$$| x(\varphi_1 \varphi' - \varphi \varphi_1') |_0^x = -\tau \int_0^x \varphi_1^2 dx \tag{44}$$

mit $\tau = 2\,\Delta k_2$, und indem wir für φ seinen Wert nach (41) einsetzen, erhalten wir:

$$\gamma x(\varphi_1 \varphi_2' - \varphi_2 \varphi_1') = -\tau \int_0^x \varphi_1^2 dx. \tag{45}$$

Im Integral rechter Hand kann man bei schwacher Störung praktisch die ungestörte Funktion φ_{k_2} ohne elektrisches Feld einsetzen, gleichzeitig die Grenze ins Unendliche erstrecken. Wir erhalten also dann mit der Bezeichnung

$$\int_0^\infty \varphi_{k_2}^2 dx = N_0^{(2)} \tag{46}$$

folgende Beziehung:

$$\gamma \varphi_2 \left(\frac{\varphi_1'}{\varphi_1} - \frac{\varphi_2'}{\varphi_2} \right) = \frac{\tau N_0^{(2)}}{x \varphi_1}. \tag{47}$$

Andererseits ist für großes x asymptotisch:

$$\frac{\varphi_1'}{\varphi_1} = -1, \qquad \frac{\varphi_2'}{\varphi_2} = 1, \tag{48}$$

und rechts tritt, wenn wir unsere Formel (33) berücksichtigen, gerade auch wieder φ_2 auf. So erhalten wir:

$$\gamma = -\frac{\tau N_0^{(2)}}{2}. \tag{49}$$

Auch bei größerer Störung kann die Berechnung des Faktors γ nach demselben Prinzip durchgeführt werden. Nur muß man dann von Anfang an mit der gestörten Funktion rechnen, wie sie sich nach den Gleichungen (3), (6), (12), (26) zusammenbaut, und bei der Integration darf man nicht zu weit gehen, nur etwa bis zur Ausbildung des inneren Hauptmaximums, wo wir dann wieder die Gleichung (45) in Anwendung bringen.

Mit Hilfe des Faktors γ kann man nun leicht die Halbwertsbreite der Spektralterme berechnen. Denken wir uns ein räumlich genügend ausgedehntes elektrisches Feld, bei dem die Ladung zum großen Teile schon im hyperbolischen Gebiet sitzt. Es kommt uns nur auf die Bestimmung des Normierungsfaktors an. Denn der innere zentrale Teil der Wolke ist noch wenig gestört, das elektrische Moment berechnet sich nahezu ebenso, als wenn das elektrische Feld gar nicht da wäre. Hingegen hat sich der Normierungsfaktor gänzlich geändert. Die von Schrödinger berechneten Linienintensitäten brauchen also nur mit einem Faktor versehen zu werden, nämlich mit dem Verhältnis der Normierungsfaktoren mit und ohne Feld.

Bezeichnen wir die ursprüngliche Intensität mit I_0, die Intensität mit Feld mit I_F, so haben wir:

$$I_F = I_0 \frac{N_0}{N_F}. \tag{50}$$

Dabei ist mit leicht zu verstehenden Bezeichnungen:

$$N = \int (x_1 + x_2)\, \varphi_{k_1}^2 \varphi_{k_2}^2 dx_1 dx_2. \tag{51}$$

In diesem Integral kann man nicht ohne weiteres eine Separation vornehmen, infolge des ersten Faktors, der durch die Funktionaldeterminante der parabolischen Koordinaten x_1 und x_2 hereinkommt. Es ist jedoch, da wir im hyperbolischen Gebiet bis zu großen x_2 zu integrieren haben, das x_1 gegen x_2 praktisch zu vernachlässigen. Man darf darum setzen:

$$N_F = N_0^{(1)} \int x_2 \varphi_{k_2}^2 dx_2, \tag{52}$$

wenn wir, in Analogie zu (46) die Bezeichnung einführen:

$$N_0^{(1)} = \int_0^\infty \varphi_{k_1}^2 dx_1. \tag{53}$$

Hier darf man für φ_{k_1} praktisch die ungestörte Funktion einsetzen. Wir interessieren uns also nur für den zweiten Faktor von (52), also mit unseren bisherigen Bezeichnungen geschrieben für das Integral

$$\int x \varphi^2 dx. \tag{54}$$

Und zwar kommt es uns nur auf das hyperbolische Gebiet an, der erste Anstieg ist im Verhältnis zum späteren Anteil bei hinreichender Ausdehnung des Feldes zu vernachlässigen. Weiterhin dürfen wir im schnell veränderlichen periodischen Faktor das Quadrat des Sinus gleich durch seinen

Mittelwert $\frac{1}{2}$ ersetzen und brauchen nur über den Amplitudenfaktor zu integrieren. Das ergibt:

$$\frac{1}{2} C^2 \int \frac{x\,dx}{x\sqrt{\varepsilon x}} = C^2 \sqrt{\frac{x}{\varepsilon}}. \tag{55}$$

Der Normierungsfaktor nimmt also zu wie $\sqrt{x}$, die Intensität der Linie demgemäß im selben Verhältnis ab. Dabei wird, wenn wir bis zu einem bestimmten x gehen, das Feld begrenzt gedacht nicht durch eine ebene Kondensatorplatte, sondern — entsprechend unserer parabolischen Koordinate — durch eine parabolisch gebogene. Das ist jedoch nicht wesentlich, da aus dem Ergebnis die Ausdehnung des Feldes wieder herausfällt*.

Wir müssen nämlich berücksichtigen, daß wir es nicht mit einer einzigen Linie zu tun haben, sondern daß die Zahl der möglichen Eigenwerte und damit die Zahl der Linien mit wachsender Ausdehnung des Feldes immer mehr zunimmt und damit die Verhältnisse des kontinuierlichen Spektrums immer mehr — praktisch sogar von Anfang an — in Aktion treten. Denken wir das Feld bei einem bestimmten Wert der parabolischen Koordinate begrenzt und führen wir als Grenzbedingung ein, daß die Eigenfunktion an dieser Grenze verschwinden soll. Dann muß also das Argument der Sinusfunktion ein ganzzahliges Vielfaches von π sein. Das führt uns zu einem Auswahlprinzip für die Hauptquantenzahl l, wenn wir bedenken, daß sowohl x (infolge Normierung des Maßstabes, wobei l schon benutzt wird) wie auch ε [nach Gleichung (2)] von l abhängig sind. Wir können das Argument angenähert schreiben:

$$\tfrac{2}{3} x \sqrt{\varepsilon x}\,(1 - \tfrac{3}{2}\, 1/\varepsilon x),$$

und hier erweist sich das erste Glied als von l unabhängig. Das zweite Glied führt für die mögliche Änderung Δl der Hauptquantenzahl auf folgendes Auswahlprinzip:

$$2 \sqrt{\frac{x}{\varepsilon}} \frac{\Delta l}{l} = \pm m\pi, \tag{56}$$

mit ganzzahligem m. Daraus erkennen wir, daß die Zahl der Linien in einem bestimmten Abschnitt Δl mit wachsendem x im selben Verhältnis zunimmt, wie die Intensität der einzelnen Linie abnimmt.

---

* Ich hatte ursprünglich die irrtümliche Meinung, daß die Linienintensität bei zunehmender Ausdehnung des äußeren elektrischen Feldes immer mehr gegen Null gehen müßte, entsprechend dem Umstand, daß die hyperbolische Wolke immer mehr Ladung absaugt. Dabei hatte ich außer acht gelassen, daß es auch auf die Zahl der Linien ankommt, die ebenfalls nicht konstant bleibt. Die richtigen Verhältnisse sind mir auf Grund einer Diskussion mit Prof. Sommerfeld aufgegangen.

Wir können also statt von der Intensität der einzelnen Linie von der Intensitätsdichte sprechen, die auf eine Änderung dl der Hauptquantenzahl entfällt. Sie ergibt sich zu

$$I_F dl = I_0 \frac{N_0}{N_0^{(1)}} \frac{2\,dl}{\pi l C^2}. \tag{57}$$

Die Amplitude C setzt sich nun aus zwei Teilen zusammen, entsprechend den beiden Lösungen φ_1 und φ_2, und zwar in folgender Form:

$$C^2 = \left(2\,C_1 \cos\frac{\pi}{6}\right)^2 + \left(2\,C_2 \frac{\sin\frac{\pi}{6}}{\sin\frac{\pi}{3}}\right)^2. \tag{58}$$

Dabei sind die Konstanten C_1 und C_2 dadurch charakterisiert, daß die beiden Lösungen φ_1 und φ_2 in der Nähe der hyperbolischen Grenze, aber noch diesseits davon in der Form

$$\frac{C_1 e^{\frac{2}{3}\frac{t^3}{s}}}{\sqrt{x}\sqrt{t}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{C_2 e^{-\frac{2}{3}\frac{t^3}{s}}}{\sqrt{x}\sqrt{t}}$$

erscheinen sollen. Mit Hilfe des Faktors γ ist aber

$$C_2 = \gamma / C_1, \tag{59}$$

und wenn wir noch den Wert von γ aus (49) einsetzen und berücksichtigen, daß zwischen der Änderung der Hauptquantenzahl und der Änderung von k_2 (die beiden anderen Quantenzahlen bleiben unverändert) die Beziehung besteht:

$$dl = dk_2 = \tfrac{1}{2}\,d\tau, \tag{60}$$

so erhalten wir für die Intensitätsdichte schließlich:

$$I_F dl = I_0 \frac{N_0}{N_0^{(1)} l} \frac{d\tau}{\left(2\,C_1 \cos\frac{\pi}{6}\right)^2 + \left(\frac{N_0^{(2)} \sin\frac{\pi}{6}}{C_1 \sin\frac{\pi}{3}}\right)^2 \tau^2}. \tag{61}$$

Die Gesamtintensität der Linie bekommen wir aus dieser Formel durch Integration über τ von $-\infty$ bis $+\infty$. Es ergibt sich so:

$$I_F = I_0 \frac{N_0}{N_0^{(1)} N_0^{(2)} l}. \tag{62}$$

Es ist zu vermuten, daß bei kleiner Störung die Gesamtintensität gleich der Intensität der ungestörten Linie werden muß. Das heißt aber, daß

der Wert des Faktors rechts = 1 zu erwarten ist. Die nähere Betrachtung der in diesem Faktor zusammengefaßten Integrale zeigt, daß das in der Tat der Fall ist.

Die Halbwertsbreite der Spektrallinie ergibt sich aus der Bedingung, daß bei einem solchen τ die Intensitätsdichte halb so groß sein muß wie bei $\tau = 0$. Das führt zu:

$$\tau = \pm \frac{3 C_1^2}{N_0^{(2)}}, \tag{63}$$

und somit auf die Hauptquantenzahl l umgerechnet:

$$\Delta l = \pm \frac{6 C_1^2}{N_0^{(2)}}. \tag{64}$$

Wir können daraus auf Grund der Beziehung

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \nu}{\nu} = - \frac{2 \Delta l}{l} \tag{65}$$

unmittelbar die Unschärfe der Spektralterme bzw. der ihnen zugeordneten Frequenzen berechnen. Führen wir noch die Rydbergsche Konstante R ein an Hand der Gleichung

$$\nu = R/l^3, \tag{66}$$

so resultiert schließlich für die Halbwertsbreite der Spektralterme, umgerechnet in Frequenzen, folgende Beziehung:

$$\Delta \nu = \pm \frac{12 R}{l^3} \frac{C_1^2}{N_0^{(2)}}. \tag{67}$$

Der Amplitudenfaktor C_1, der in unserer Lösung φ_1 auftritt, ist natürlich noch unbestimmt, da eine beliebige multiplikative Konstante in der Lösung freibleibt. Aus dem Resultat hebt sich jedoch diese Unbestimmtheit heraus infolge Kompensation durch den Nenner. Es ist zweckmäßig, unsere Lösung so zu normieren, daß im ersten, wenig gestörten Anstieg die Funktion sich an die übliche Normierung anschließt, damit wir für $N_0^{(2)}$ den üblichen Normierungsfaktor benutzen können. Es muß also dann φ_1 für kleine x die Form (31) erhalten und das gibt nach (36):

$$C_1 = \left[\frac{8}{\varepsilon} e^{-\frac{2}{3 k \varepsilon}}\right]^k. \tag{68}$$

Dann können wir für $N_0^{(2)}$ den Schrödingerschen Normierungsfaktor einsetzen, nur noch multipliziert mit $\frac{1}{2}$, zufolge des Umstandes, daß unser x halb so groß ist wie das von ihm benutzte η.

Zusammenfassung. Das elektrische Feld übt auf die Quantenzustände des Atoms eine eigentümliche Wirkung aus, die man auf Grund der einfachen Störungsrechnung nicht vermuten könnte. Die Wirkung des Feldes ist eine wesentlich unsymmetrische. Während die Ladungswolke nach der negativen Kondensatorplatte zu nur schwach deformiert wird in Form eines stärkeren Zusammendrückens nach dem Kern zu, findet man auf der positiven Seite nicht nur eine Verbreiterung der Wolke nach außen, sondern auch eine Fortsetzung in Form einer neuen Wolke, die in periodischen Schwingungen mit langsam abnehmender Amplitude sehr ausgedehnt ist. Diese Wolke entzieht einen Teil der inneren Ladung und bewirkt dadurch eine Verminderung der Lichtintensität. Die Stelle, wo die Wolke ansetzt, hängt einerseits von der Feldstärke, andererseits von der Hauptquantenzahl ab. Zu je höheren Schalen wir fortschreiten, um so mehr werden die Quantenzustände in Mitleidenschaft gezogen. Das elektrische Feld wirkt im Sinne eines Abbaues der äußeren Schalen, denn bei genügend hoher Quantenzahl rückt die Stelle, wo die äußere Wolke ansetzt, immer mehr ins zentrale Gebiet, was zur Folge hat, daß die innere Wolke sich überhaupt nicht mehr ausbilden kann, daß die Ladung immer mehr nach außen abfließt. Dann treten praktisch die Verhältnisse ein, wie man sie beim kontinuierlichen Spektrum kennt. Die Intensität der Linie geht sehr stark herunter, gleichzeitig tritt eine starke Verbreiterung ein. Das elektrische Feld wirkt so, daß die Grenze zwischen dem kontinuierlichen und diskontinuierlichen Spektrum, die sonst bei Null liegt, immer mehr nach der Seite der diskreten Termzustände zu ausgedehnt wird. Bei sehr hohen Feldstärken werden auch die inneren Schalen bereits angegriffen. Die Schalen werden nicht als Ganzes abgebaut, nur ihre äußeren, exponierteren Teile. Als Übergang zwischen Termspektren und Kontinuum treten stark geschwächte, verbreiterte Linien auf. Die Linien haben überhaupt im elektrischen Felde immer eine endliche Breite, die, abgesehen von den anomalen Schwächungen, auch bei den normalen Linien merklich werden kann, wenn genügend starke Felder wirksam sind.

Frankfurt a. M., März 1930.

Über die Wechselwirkung der freien Elektronen mit der Strahlung nach der Diracschen Theorie des Elektrons und nach der Quantenelektrodynamik.

Von **Ig. Tamm** in Moskau.

(Eingegangen am 7. April 1930.)

Es wird die Streuung der Strahlung durch Elektronen in konsequenter quantenmechanischer Weise (Diracsche Wellengleichung des Elektrons, Quantelung des elektromagnetischen Feldes und der Materiewellen) behandelt und die von Klein und Nishina korrespondenzmäßig abgeleitete Streuformel bestätigt. Es zeigt sich dabei, daß die durch die Strahlung induzierten Quantensprünge des Elektrons in die Zwischenzustände negativer Elektronenenergie von ausschlaggebender Bedeutung für die Streuung sind. Es wird weiter die Wahrscheinlichkeit der spontanen Übergänge des Elektrons von positiven nach negativen Energieniveaus berechnet. Die Wahrscheinlichkeit dieser Übergänge, die nach der Diracschen Theorie der Protonen der Zerstrahlung der Materie entsprechen sollen, ist gleich der klassisch berechneten Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes zweier Elektronen oder Protonen von der relativen Geschwindigkeit c. Im § 2 wird ein einfaches Verfahren zur Rechnung mit den Wellenfunktionen des freien Elektrons angegeben.

§ 1. Einleitung und Zusammenfassung. 1. Die Streuung der Strahlung durch freie Elektronen ist schon vielfach untersucht worden. Man hat aber dabei meistenteils nur die Elektronenbewegung gequantelt und die Streustrahlung korrespondenzmäßig aus der berechneten Verteilung des Elektronenstroms bestimmt. Dies Verfahren ist aber nicht nur logisch unbefriedigend, sondern auch nicht eindeutig*. Es schien deshalb von Interesse zu sein, das Problem von neuem in einer konsequenten quantenmechanischen Weise (Quantelung des elektromagnetischen Feldes und der ψ-Wellen) unter Zugrundelegung der Diracschen Wellengleichung des Elektrons zu behandeln. Man gelangt in dieser Weise wieder zu der von Klein und Nishina** abgeleiteten Streuformel, wodurch die Folgerichtigkeit der von diesen Forschern durchgeführten korrespondenzmäßigen Behandlung des Problems bestätigt wird.

Wir möchten hier auch das folgende Ergebnis unserer Rechnungen hervorheben. Die Streuung eines Lichtquants an einem Elektron besteht bekanntlich aus einer Folge von zwei Elektronenübergängen, von denen

---

* Vgl. z. B. die Behandlung der Smekalschen Kombinationsstreuung der Strahlung durch Atome einerseits bei E. Schrödinger (Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926) und andererseits bei O. Klein (ZS. f. Phys. **41**, 407, 1927).

** O. Klein und Y. Nishina, ZS. f. Phys. **52**, 853, 1929.

jeder entweder mit der Absorption oder mit der Emission eines Lichtquants verbunden ist (indirekte Streuung); direkte Streuprozesse (Ablenkung und Frequenzänderung eines Lichtquants in einem einheitlichen Akt) sind dagegen nach der Quantenmechanik ausgeschlossen. Gemäß der physikalischen Fragestellung kommen für die Anfangs- und Endzustände des streuenden Elektrons nur die Zustände positiver Energie in Betracht. Man könnte geneigt sein, auch die Zwischenzustände des Elektrons auf die Zustände positiver Energie zu beschränken*, besonders, weil bis vor kurzem die Auffassung verbreitet war, daß man den nach der relativistischen Theorie möglichen Elektronenzuständen negativer Energie jede physikalische Bedeutung abzusprechen hat. Es zeigt sich aber, daß man zu einem krassen Widerspruch mit der Erfahrung gelangt, wenn man bei der Berechnung der Streuung nur die Zwischenstufen positiver Energie berücksichtigt, und daß gerade in dem Gültigkeitsbereich der klassischen Theorie, also bei kleineren Frequenzen der einfallenden Strahlung, praktisch alle Streuprozesse mit Elektronenübergängen durch Zwischenzustände negativer Energie verbunden sind (§ 5).

2. Diese Tatsache ist auch von Dirac in seiner letzten Arbeit** hervorgehoben worden, in welcher eine neue Auffassung der ganzen Frage nach der Möglichkeit negativer Elektronenenergie vertreten und eine neue Theorie von Protonen entwickelt wird. Nach dieser Theorie sind fast alle möglichen Zustände negativer Energie mit Elektronen besetzt, die eine gleichmäßige negative Elektrisierung des Raumes hervorrufen und deshalb nicht unmittelbar beobachtbar sind***. Die ausnahmsweise unbesetzten Zustände negativer Energie können als „Löcher" in dieser negativen Elektrisierung aufgefaßt werden. Diese Löcher müssen sich wie Partikel positiver Energie und positiver Ladung bewegen und sind nach der Diracschen Theorie als Protonen anzusehen. Wird eines von diesen Löchern unter Aussendung der Strahlung durch ein Elektron positiver Energie besetzt, so kann dieser Prozeß als eine gegenseitige Neutralisierung oder Zerstrahlung des Elektrons und des Protons gedeutet

* Bei der korrespondenzmäßigen Berechnung der Streustrahlung kommt es nur auf die Anfangs- und Endzustände des Elektrons an, so daß diese Frage überhaupt nicht auftreten kann.

** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 260, 1930; diese Arbeit kam zu meiner Kenntnis, als die Berechnung der Streuung von mir schon fast beendigt war.

*** Es entsteht somit die Frage, ob man bei der Berechnung der Streuung die Möglichkeit der Elektronenübergänge durch Zwischenzustände negativer Energie anzunehmen berechtigt ist, da diese Zustände doch durch andere Elektronen besetzt sind. Diese Frage ist von Dirac (l. c.) geklärt und bejaht worden.

werden. Die Umkehrung dieses Prozesses entspricht der scheinbaren Bildung eines Elektrons und eines Protons aus der Strahlung.

Diese Prozesse können erst dann folgerichtig nach der Diracschen Theorie behandelt werden, wenn es gelingt, die Wechselwirkung der Elektronen negativer Energie, das Verschwinden des Feldes des Elektrons und des „Loches" bei der Zerstrahlung usw.* theoretisch zu erfassen. Bei dem jetzigen Stande der Theorie konnten wir dagegen die Wahrscheinlichkeit des spontanen Elektronenüberganges von einem positiven nach einem negativen Energieniveau nur unter gänzlicher Vernachlässigung dieser Umstände berechnen (§ 6)**. Bezeichnet man das unbesetzte negative Energieniveau als ein Proton und den erwähnten Übergang als eine Zerstrahlung, so kann das Ergebnis folgendermaßen zusammengefaßt werden: die Zerstrahlung findet bei einem Zusammenstoß des Elektrons und des Protons statt; der für einen solchen Zusammenstoß maßgebende effektive Querschnitt dieser Teilchen ist*** gleich dem klassisch berechneten Querschnitt $\pi d^2 = \pi\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2$ der Elementarladung e. Da bei der Vernachlässigung der Wechselwirkung die Diracsche Theorie in bezug auf Elektronen und Protonen symmetrisch ist, so ist in diesem Ausdruck unter m vermutlich ein bestimmter, vorläufig nicht näher anzugebender Mittelwert der Masse eines Elektrons und eines Protons zu verstehen****.

Auch ganz abgesehen von der Diracschen Theorie der Protonen scheinen uns die in § 6 durchgeführten Rechnungen von Interesse zu sein, weil sie für die im Anschluß an die Diracsche Theorie des Elektrons entstandene Frage nach der Möglichkeit der Elektronensprünge von den positiven nach den negativen Energieniveaus etwa dasselbe leisten wie

---

* Es ist mir nicht klar, warum die unter Vernachlässigung dieser Umstände in § 4 und 5 ausgeführte Berechnung der Streuung der Strahlung dennoch die richtige Streuformel ergibt.

** Somit sind unsere Ergebnisse eigentlich nur für den in Wirklichkeit nicht realisierbaren Fall gültig, daß in dem Anfangszustand des Systems keine (oder nur wenige) Elektronen negativer Energie vorhanden sind. Eine grundsätzliche Schwierigkeit der ganzen Theorie wird am Ende der Arbeit kurz besprochen.

*** Bis auf einen Korrektionsfaktor $f(\beta)$; vgl. (52). Die relative Geschwindigkeit der Teilchen ist bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes gleich c zu setzen.

**** Ich möchte Herrn P. A. M. Dirac auch an dieser Stelle für manche brieflich mitgeteilte Hinweise, die zur Klärung dieser Fragen sehr wesentlich waren, herzlichst danken. Herr Dirac teilte mir mit, daß die Gleichungen (52) und (54) mit der von ihm berechneten Wahrscheinlichkeit der Zerstrahlung übereinstimmen.

die bekannten Rechnungen von Klein*, dagegen aber von der bestrittenen Annahme einer scharfen Potentialschwelle unabhängig sind.

3. Bei der Quantelung der Wellenfelder haben wir die von Dirac** und von Heisenberg und Pauli*** entwickelten Methoden benutzt. Wir haben aber die Zerlegung der Licht- und Materiewellen nicht in stehende, sondern in fortschreitende monochromatische Wellen vorgenommen, wodurch die Anpassung der Rechnungen an die bei den Streumessungen tatsächlich vorhandenen Bedingungen ermöglicht und die Einführung besonderer Grenzbedingungen vermieden wird****. Um zu erzwingen, daß das Eigenwertspektrum diskret wird, betrachten wir nach dem Verfahren von Born ein „zyklisches Gitter", d. h. wir denken uns den Raum in gleich große Würfel von der Kantenlänge L geteilt und beschränken unsere Betrachtungen auf solche Wellen, deren Phase in den entsprechenden Punkten zweier beliebiger Würfel den gleichen Wert hat†.

Es sei noch bemerkt, daß das Rechnen mit den Wellenfunktionen des freien Elektrons mit Hilfe des folgenden Verfahrens wesentlich vereinfacht werden konnte. Ordnet man die Zustände des freien Elektrons nach dem Werte seines Impulses $\boldsymbol{p}$, so entsprechen bekanntlich jedem Werte von $\boldsymbol{p}$ vier unabhängige Zustände (zwei von positiver und zwei von negativer Energie, Entartung!), von denen jeder durch eine Diracsche Wellenfunktion mit vier Komponenten ψ_s ($s = 1, 2, 3, 4$) beschrieben werden kann. Man kann nun die konstanten Amplituden u_s der $4 \cdot 4$ Funktionen ψ_s, die einem vorgegebenen Werte von $\boldsymbol{p}$ entsprechen, in eine quadratische Matrix U_{st} zusammenfassen, die durch einige einfache Eigenschaften gekennzeichent ist. In vielen Fällen, namentlich auch in allen von uns behandelten, genügt die Kenntnis dieser Eigenschaften für die Lösung des vorliegenden Problems. In dieser Weise kann die mit einer Willkür verbundene Festlegung der wegen der Entartung der Wellengleichung nicht eindeutig bestimmten unabhängigen Elektronenzustände vermieden und die Rechnung wesentlich vereinfacht werden.

---

* O. Klein, ZS. f. Phys. **53**, 157, 1929.

** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243, 710, 1927.

*** W. Heisenberg und W. Pauli, ZS. f. Phys. **56**, 1, 1929.

**** Hätten wir z. B. die Wellenfunktion ψ in einem Hohlraum der Bedingung unterworfen, daß auf der Grenzfläche des Raumes $\psi = 0$ und $\frac{\partial \psi}{\partial t} = 0$ ist, so würde aus der Diracschen Wellengleichung folgen, daß ψ in dem ganzen Hohlraum verschwinden muß. Vgl. O. Klein, l. c., S. 159, Anmerkung.

† Vgl. Ig. Tamm, ZS. f. Phys. **60**, 345, 1930, wo das gleiche Verfahren benutzt und näher besprochen wird.

§ 2. Eigenfunktionen der Diracschen Wellengleichung bei einem freien Elektron. In Abwesenheit des Feldes lautet bekanntlich die Diracsche Wellengleichung§:

$$\left(-\frac{ih}{c}\frac{\partial}{\partial t} - ih\sum_{j=1}^{3}\gamma_j\frac{\partial}{\partial x_j} + mc\gamma_0\right)\psi = 0, \tag{1}$$

wo h die durch 2π dividierte Plancksche Konstante bedeutet. Wir nehmen an, daß die antikommutativen Spinmatrizen γ_j und γ_0:

$$\gamma_\lambda\gamma_\mu + \gamma_\mu\gamma_\lambda = 2\delta_{\lambda\mu}, \quad \lambda, \mu = 0, 1, 2, 3. \tag{1'}$$

hermitisch gewählt sind, so daß die adjungierte Wellenfunktion $\psi^\dagger$ der komplexkonjugierten ψ^* gleich ist. Die vier Komponenten der Wellenfunktion ψ können als Komponenten eines Vektors in einem vierdimensionalen Hilbertraum aufgefaßt werden.

Zu jedem vorgegebenen Werte des Impulses $\boldsymbol{p}_l$ des Elektrons gehören vier Eigenfunktionen der Wellengleichung von der Form

$$\psi_l^r = L^{-3/2}u_l^r e^{-\frac{i(W_l^r t - \boldsymbol{p}_l\boldsymbol{R})}{h}}, \quad r = 1, 2, 3, 4, \tag{2}$$

wo W_l^r die Energie des Elektrons in dem entsprechenden Zustande bedeutet; die u_l^r sind konstante Hilbertvektoren mit den Komponenten $u_{l,s}^r$ $(s = 1, 2, 3, 4)$. Der Faktor $L^{-3/2}$ ist in (2) aus Bequemlichkeitsgründen eingeführt; es soll dabei L die Kantenlänge eines in dem Raum gedanklich abgegrenzten „Grundwürfels" bedeuten. Die in § 1 erwähnte Bedingung des „zyklischen Gitters", d. h. die Bedingung der räumlichen Periodizität des ψ-Feldes mit der Periode des Grundwürfels, lautet ersichtlich: die Komponenten des Impulses p_{lx}, p_{ly}, p_{lz} entlang den Würfelkanten müssen ganze Vielfache von $2\pi h L^{-1}$ sein. Drückt man die Energie bzw. den Impuls des Elektrons durch die entsprechende Kreisfrequenz ω_l^r bzw. den entsprechenden Wellenzahlvektor $\boldsymbol{k}_l$ aus:

$$W_l^r = h\omega_l^r, \quad \boldsymbol{p}_l = h\boldsymbol{k}_l, \tag{3}$$

so läßt sich diese Periodizitätsbedingung auch folgendermaßen formulieren:

$$k_{lx}, k_{ly}, k_{lz} = \text{ganze Vielfache von } 2\pi/L. \tag{4}$$

Führt man (2) in (1) ein, so erhält man die Amplitudengleichung:

$$(c\boldsymbol{\gamma}\boldsymbol{p}_l + mc^2\gamma_0)u_l^r = u_l^r W_l^r,$$

oder ausführlicher geschrieben

$$\sum_{t=1}^{4}(c\boldsymbol{\gamma}_{st}\boldsymbol{p}_l + mc^2\gamma_{0,st})u_{l,t}^r = u_{l,s}^r W_l^r,$$

§ Aus Bequemlichkeitsgründen haben wir bei dem ersten Gliede von (1) das Minuszeichen statt des üblichen Pluszeichens gewählt.

wo in üblicher Weise die drei Matrizen γ_1, γ_2, γ_3 zu einem Matrizenvektor $\boldsymbol{\gamma}$ zusammengefaßt sind.

Für das Folgende ist es sehr bequem, die 4×4-Komponenten der vier Hilbertvektoren u_l^r, die zu einem vorgegebenen Impuls $\boldsymbol{p}_l$ des Elektrons gehören, in eine quadratische Matrix U_l zusammenzufassen:

$$U_{l,sr} = u_{l,s}^r. \tag{5}$$

Führt man weiter die diagonale Energiematrix W_l

$$W_{l,sr} = W_l^r \delta_{sr} \tag{6}$$

und die Bezeichnung

$$H_l = c\,\boldsymbol{\gamma}\,\boldsymbol{p}_l + mc^2\,\gamma_0 \tag{6'}$$

ein, so läßt sich die Amplitudengleichung folgendermaßen schreiben:

$$H_l U_l = U_l W_l, \quad U_l^{-1} H_l U_l = W_l. \tag{7}$$

Die Hamiltonfunktion des Elektrons, dessen Zustand durch den Wert $\boldsymbol{p}_l$ des Impulses charakterisiert ist, ist gleich

$$\psi^* \left(-ih \sum_j \gamma_j \frac{\partial}{\partial x_j} + mc \right) \psi = \psi^x c H_l \psi.$$

Somit besagt die Gleichung (7), daß die Hamiltonmatrix cH_l mit Hilfe der Amplitudenmatrix U_l auf die Hauptachsen transformiert wird.

Unter Berücksichtigung von (1') läßt sich leicht zeigen, daß die Eigenwerte W_l^r der Hamiltonmatrix H_l gleich

$$W_l^r = \pm \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p_l^2}$$

sind, wobei zwei Eigenwerte positiv und zwei negativ ausfallen †. Ordnet man der Bestimmtheit halber die Eigenwerte W_l^r in solcher Weise, daß die zwei ersten ($r = 1, 2$) positiv und die zwei letzten ($r = 3, 4$) negativ ausfallen, so läßt sich die Energiematrix W_l folgendermaßen schreiben:

$$W_l = |W_l|\,\varrho_3, \tag{8}$$

wo mit ϱ_3 nach Dirac die Matrix

$$\varrho_3 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix} \tag{8'}$$

bezeichnet ist, und $|W_l|$ den absoluten Betrag der Eigenwerte bedeutet:

$$|W_l| = +\sqrt{m^2 c^4 + c^2 p_l^2}. \tag{8''}$$

Bei dieser Normierung unterscheiden sich die Zustände $r = 1$ und $r = 2$ (bzw. $r = 3$ und $r = 4$) nur in der Polarisation (Spinorientierung) des Elektrons.

† Zum Beweise hat man nur die folgenden Beziehungen zu betrachten:

$$H_l^2 U_l = H_l U_l W_l = U_l W_l^2, \qquad H_l^2 = m^2 c^4 + c^2 p_l^2,$$

Spur $\gamma_i = 0$, also Spur $H_l = 0$.

Es sollen nun die Eigenfunktionen ψ gemäß

$$\int \psi_l^{r*}\, \psi_m^s\, d\tau = \delta_{lm}\, \delta_{rs} \tag{9}$$

normiert werden, wo die räumliche Integration wie überall im folgenden über das Volumen L^3 des Grundwürfels auszuführen ist. Es folgt aus der Periodizitätsbedingung (4), daß

$$\int e^{\frac{i\,(p_m - p_l)\,R}{\hbar}}\, d\tau = \int e^{i\,(k_m - k_l)\,R}\, d\tau = L^3\, \delta_{lm} \tag{10}$$

ist. Unter Berücksichtigung von (2) und (5) nimmt also die Normierungsbedingung (9) die Form

$$u_l^{r*}\, u_l^s = \sum_{t=1}^{4} u_{l,t}^{r*}\, u_{l,t}^s = \sum_{t=1}^{4} U_{l,tr}^*\, U_{l,ts} = \delta_{rs}$$

an, woraus folgt, daß die Amplitudenmatrix U_l unitär sein muß:

$$U_l^\dagger\, U_l = U_l\, U_l^\dagger = 1; \tag{11}$$

mit $U_l^\dagger$ ist hier in üblicher Weise die zu U_l adjungierte Matrix bezeichnet ($U_{l,rt}^\dagger = U_{l,tr}^*$).

Die Kenntnis der durch (7) und (11) ausgedrückten Eigenschaften der Amplitudenmatrix U_l genügt für unsere Zwecke vollständig; die Matrix selbst ist aber durch (7) und (11) noch nicht eindeutig bestimmt §.

Im weiteren werden wir noch folgende Beziehungen gebrauchen, die auf Grund von (5), (11) und (8') leicht zu beweisen sind:

$$\sum_{r=1}^{4} u_{l,s}^r\, u_{l,t}^{r*} = \sum_{r=1}^{4} U_{l,sr}\, U_{l,tr}^* = (U_l\, U_l^\dagger)_{st} = \delta_{st}; \tag{12}$$

$$\sum_{r=1}^{2} u_{l,s}^r\, u_{l,t}^{r*} = \sum_{r=1}^{2} U_{l,sr}\, U_{l,tr}^* = \left(U_l \frac{1+\varrho_3}{2}\, U^\dagger\right)_{st},$$

oder, da gemäß (7) und (8)

$$|W_l|\, U_l\, \varrho_3\, U_l^\dagger = H_l\, U_l\, U_l^\dagger = H_l \tag{13}$$

ist,

$$\sum_{r=1}^{2} u_{l,s}^r\, u_{l,t}^{r*} = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{|W_l|}\, H_l\right)_{st}, \tag{12'}$$

und in entsprechender Weise

$$\sum_{r=3}^{4} u_{l,s}^r\, u_{l,t}^{r*} = \left(U_l \frac{1-\varrho_3}{2}\, U_l^\dagger\right)_{st} = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{|W_l|}\, H_l\right)_{st}. \tag{12''}$$

§ 3. Die Wechselwirkung der Elektronen mit der Strahlung und die Quantelung der Wellenfelder. Es soll das elektromagnetische

§ Wählt man für $\boldsymbol{\gamma}$ und γ_0 die Diracschen Matrizen $\varrho_1 \boldsymbol{\sigma}$ und ϱ_3, so kann die Matrix U_l in die Form

$$U_l = a_l \cdot 1 - i\, b_l\, \varrho_2\, \boldsymbol{\sigma}\, \boldsymbol{n}_l, \quad a_l = \sqrt{\frac{|W_l| + m\,c^2}{2\,|W_l|}}, \quad b_l = \sqrt{\frac{|W_l| - m\,c^2}{2\,|W_l|}}$$

gebracht werden, wo mit $\boldsymbol{n}_l$ der Einheitsvektor der Richtung $\boldsymbol{p}_l$ bezeichnet ist.

Potential in solcher Weise normiert werden, daß $\Phi_4 = \varphi = 0$ wird. Dann ist die Dichte V der Wechselwirkungsenergie der Elektronen mit der Strahlung gleich

$$V = e\,\boldsymbol{A}\,\psi^*\gamma\,\psi, \tag{14}$$

wo $\boldsymbol{A}$ das Vektorpotential bedeutet §.

Wir zerlegen das Strahlungsfeld in dem Grundwürfel L^3 in fortschreitend linear polarisierte Eigenschwingungen:

$$\boldsymbol{A} = c\sqrt{\frac{2}{L^3}}\sum_\sigma\sum_{\lambda=1}^{2}\boldsymbol{e}_\sigma^\lambda\,\omega_\sigma^{-1}E_\sigma^\lambda\cos(\omega_\sigma t - \boldsymbol{k}_\sigma\boldsymbol{R} + \varphi_\sigma^\lambda), \tag{15}$$

$$\boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\dot{\boldsymbol{A}} = \sqrt{\frac{2}{L^3}}\sum_\sigma\sum_{\lambda=1}^{2}\boldsymbol{e}_\sigma^\lambda\,E_\sigma^\lambda\sin(\omega_\sigma t - \boldsymbol{k}_\sigma\boldsymbol{R} + \varphi_\sigma^\lambda), \tag{15'}$$

wobei die Wellenzahlvektoren $\boldsymbol{k}_\sigma$

$$\boldsymbol{k}_\sigma = \frac{\omega_\sigma}{c}\boldsymbol{n}_\sigma \tag{16}$$

($\boldsymbol{n}_\sigma$ bezeichnet die Wellennormale, $n_\sigma = 1$) wieder den Periodizitätsbedingungen (4) genügen müssen. Zu jedem Wert von $\boldsymbol{k}_\sigma$ gehören zwei linear polarisierte Wellen, deren Schwingungsrichtungen durch die orthogonalen Einheitsvektoren $\boldsymbol{e}_\sigma^1$ und $\boldsymbol{e}_\sigma^2$ bestimmt sind. E_σ^λ sind die Entwicklungskoeffizienten des Feldes nach den normierten Eigenfunktionen; in Abwesenheit der Materie sind diese Koeffizienten sowie die Phasen φ_σ^λ konstant.

Um das Strahlungsfeld zu quanteln, hat man bekanntlich die Größen E_σ^λ und φ_σ^λ durch die kanonischen Variablen M_σ^λ (Anzahl der Lichtquanten der Art σ, λ in dem Grundwürfel) und χ_σ^λ (konjugierte Phase) auszudrücken:

$$M_\sigma^\lambda = \frac{1}{4\pi h\omega_\sigma}(E_\sigma^\lambda)^2, \quad \chi_\sigma^\lambda = h(\omega_\sigma t + \varphi_\sigma^\lambda), \tag{17}$$

und die Vertauschungsrelationen

$$M_\sigma^\lambda e^{\pm i\chi_\sigma^\lambda/h} = e^{\pm i\chi_\sigma^\lambda/h}(M_\sigma^\lambda \pm 1) \tag{17'}$$

für diese Variablen zu postulieren. Achtet man bei der Einführung der neuen Variablen in (15) darauf, daß der Ausdruck für $\boldsymbol{A}$ reell ausfällt, so ergibt sich §§

$$\boldsymbol{A} = c\sqrt{\frac{2\pi h}{L^3}}\sum_\sigma\sum_{\lambda=1}^{2}\boldsymbol{e}_\sigma^\lambda\,\omega_\sigma^{-1/2}\Big(\sqrt{M_\sigma^\lambda}\,e^{i(\chi_\sigma^\lambda/h - \boldsymbol{k}_\sigma\boldsymbol{R})} + \sqrt{M_\sigma^\lambda + 1}\,e^{-i(\chi_\sigma^\lambda/h - \boldsymbol{k}_\sigma\boldsymbol{R})}\Big). \tag{18}$$

§ Vgl. z. B. W. Heisenberg und W. Pauli, l. c., Gleichung (79a).

§§ Vgl. Ig. Tamm (l. c.), Gleichung (34). Der unwesentliche Unterschied dieser früheren Gleichung gegen (8) erklärt sich dadurch, daß in dem der Gleichung (15) entsprechenden Ausdruck für $\boldsymbol{A}$ l. c. der Kosinus durch den Sinus ersetzt war.

Um nun die der Fermi-Diracschen Statistik der Elektronen entsprechende Quantelung des Wellenfeldes ψ auszuführen, hat man erst die Wellenfunktion ψ nach den Eigenfunktionen (2) zu entwickeln:

$$\psi = \sum_{l,r} c_l^r \psi_l^r = L^{-3/2} \sum_{l,r} c_l^r u_l^r e^{-i\left(\omega_l^r t - k_l R\right)}, \tag{19}$$

wo wir von den Bezeichnungen (3) Gebrauch gemacht haben. Weiter hat man die Entwicklungskoeffizienten c_l^r und die Zeitfaktoren $e^{-i\omega_l^r t}$ durch die kanonischen Variablen N_l^r (Zahl der Elektronen im Zustande l, r in dem Grundwürfel) und Θ_l^r (konjugierte Phase) auszudrücken*:

$$c_l^r e^{-i\omega_l^r t} = \mathcal{V}_l^r e^{-i\Theta_l^r/\hbar} N_l^r, \quad c_l^{r*} e^{i\omega_l^r t} = N_l^r e^{i\Theta_l^r/\hbar} \mathcal{V}_l^r, \tag{20}$$

und die Vertauschungsrelationen

$$N_l^r e^{\mp i\Theta_l^r/\hbar} = e^{\mp i\Theta_l^r/\hbar}(1 - N_l^r) \tag{20'}$$

für diese Variablen zu postulieren. Es folgt bekanntlich aus (20'), daß die Eigenwerte der q-Zahlen N_l^r auf 0 und 1 beschränkt sind (Äquivalenzverbot). Mit $\mathcal{V}_l^r$ ist in (20) die Jordan-Wignersche Vorzeichenfunktion

$$\mathcal{V}_l^r = \prod_{(m,s) \leqslant (l,r)} (1 - 2N_m^s)$$

bezeichnet, wobei vorausgesetzt wird, daß die Elektronenzustände l, r in eine bestimmte Reihenfolge geordnet sind. Für unsere Zwecke ist aber die Festlegung dieser Reihenfolge belanglos.

Führt man (18), (19) und (20) in den Ausdruck (14) für die Dichte V der Wechselwirkungsenergie ein, und bestimmt man sodann durch Integration über das Volumen L^3 des Grundwürfels den Wert $\overline{V}$ der gesamten Wechselwirkungsenergie, wobei die aus den Periodizitätsbedingungen (4) folgenden Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} L^{-3}\int e^{i(k_m - k_l \mp k_\sigma)R}\, d\tau &= \delta_{0,\, m-l\mp\sigma}, \\ \delta_{0,\, m-l\mp 1} &= 1, \\ \text{wenn} \qquad k_m - k_l \mp k_\sigma &= 0 \\ \text{ist, sonst} \qquad \delta_{0,\, m-l\mp\sigma} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

* Vgl. z. B. W. Heisenberg und W. Pauli, l. c., Gleichung (98), wo statt $c_l^r e^{-i\omega_l^r t}$ die Bezeichnung a_s gebraucht wird, und wo $N_s^{1/2} = N_s$ gesetzt werden kann, weil N_s nur die Werte 0 und 1 annehmen kann.

zu beachten sind, so erhält man:

$$\overline{V} = \int V d\tau =$$
$$= a \sum \omega_\sigma^{-1/2} b_{\sigma l m}^{\lambda r s} N_l^r e^{i\varkappa_l^r/\hbar} \mathcal{Y}_l^r \mathcal{Y}_m^s e^{-i\varkappa_m^s/\hbar} N_m^s \left(\delta_{0,\, m-l-\sigma} \sqrt{M_\sigma^\lambda}\, e^{i\chi_\sigma^\lambda/\hbar} + \delta_{0,\, m-l+\sigma} \sqrt{M_\sigma^\lambda + 1}\, e^{-i\chi_\sigma^\lambda/\hbar}\right), \tag{22}$$

wo über alle Indizes zu summieren ist, und wo die Bezeichnungen

$$a = e c \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{L^3}}, \quad b_{\sigma l m}^{\lambda r s} = \mathfrak{e}_\sigma^\lambda u_l^{r*} \gamma u_m^s \tag{23}$$

eingeführt sind.

§ 4. Die Übergangswahrscheinlichkeiten. Die Zustände des Systems seien durch die Angabe der in dem Grundwürfel L^3 vorhandenen Anzahl der sich in jedem einzelnen Zustande befindenden Elektronen und Lichtquanten charakterisiert, also durch Angabe der Werte $N_l^{r'}$ und $M_\sigma^{\lambda'}$ der Variablen N_l^r und M_σ^λ. Einem solchen Zustande a entspricht im Raume dieser Variablen die Wahrscheinlichkeitsamplitude

$$\psi_a = \prod_{l,\, r} \delta_{N_l^r,\, N_l^{r'}} \prod_{\sigma,\, \lambda} \delta_{M_\sigma^\lambda,\, M_\sigma^{\lambda'}}.$$

Ein anderer Zustand b sei durch die Zahlen $N_l^{r''}$, $M_\sigma^{\lambda''}$ charakterisiert. Die Wahrscheinlichkeit der Übergänge von dem Zustand a in den Zustand b hängt von dem entsprechenden Matrixelemente v_{ba} der Wechselwirkungsenergie $\overline{V}$ ab†:

$$v_{ba} = \sum_{N_l^r,\, M_\sigma^\lambda} \psi_b^* \overline{V} \psi_a.$$

Unter Berücksichtigung der Vertauschungsrelationen (17′) und (20′) und der Tatsache, daß $\overline{V}$ eine lineare Funktion der Operatoren $e^{i/\hbar\left(\varkappa_l^r - \varkappa_m^s \pm \chi_\sigma^\lambda\right)}$ ist, läßt sich in üblicher Weise zeigen, daß nur diejenigen Matrixelemente v_{ba} von Null verschieden sind, die einer mit der Emission oder Absorption eines Lichtquants verbundenen Zustandsänderung eines Elektrons entsprechen.

Der Wert des Matrixelements v_{ba}, das z. B. dem mit der Absorption eines Lichtquants σ, λ verbundenen Übergang eines Elektrons aus dem Zustand l, r in den Zustand m, s entspricht, hängt nur von den zu $e^{i/\hbar\left(\varkappa_l^r - \varkappa_m^s - \chi_\sigma^\lambda\right)}$ und $e^{i/\hbar\left(\varkappa_m^s - \varkappa_l^r - \chi^\lambda\right)}$ proportionalen Gliedern von (22) ab. Es ergibt sich nach einiger Rechnung, bei welcher die Beziehungen

$$N_l^{r''} = 1 - N_l^{r'} = 0, \quad N_m^{s''} = 1 - N_m^{s'} = 1, \quad M_\sigma^{\lambda''} = M_\sigma^{\lambda'} - 1$$

† Den exponentiellen Zeitfaktor lassen wir im folgenden überall fort.

zu berücksichtigen sind:

$$v_{ba}\,(\text{Abs.}) = a\,\delta_{0,\,l-m+\sigma}\,\omega_\sigma^{-1/2}\sqrt{M_\sigma^{\lambda'}}\,b_{\sigma\,ml}^{\lambda\,s\,r}\,\boldsymbol{\nu}_l^r(1-N_l^{r'},N_m^{s'})\,\boldsymbol{\nu}_m^s(N_l^{r''},1-N_m^{s''}),\quad(24)$$

wo nur die während des betrachteten Überganges sich ändernden Argumente der Vorzeichenfunktionen ν_l^r und ν_m^s ausgeschrieben sind. Im Falle der Emission des Lichtquants σ, λ unterscheidet sich das Matrixelement v_{ba} (Em.) von v_{ba} (Abs.) nur dadurch, daß in (24) $M_\sigma^{\lambda'}$ durch $M_\sigma^{\lambda'}+1$ und $\delta_{0,\,l-m+\sigma}$ durch $\delta_{0,\,l-m-\sigma}$ zu ersetzen ist. Es folgt somit aus der Definition (21) der Koeffizienten $\delta_{0,\,l-m\pm\sigma}$, daß die Matrixelemente v_{ba} nur für diejenigen Übergänge von Null verschieden sind, bei denen die Beziehungen

$$\boldsymbol{k}_l + \boldsymbol{k}_\sigma = \boldsymbol{k}_m\ (\text{Abs.})\quad\text{oder}\quad \boldsymbol{k}_l = \boldsymbol{k}_m + \boldsymbol{k}_\sigma\ (\text{Em.})\qquad(25)$$

befriedigt sind. Diese Beziehungen drücken die Erhaltung des Impulses bei den Übergängen aus, denn die Wellenzahlenvektoren $\boldsymbol{k}_l$, $\boldsymbol{k}_m$ bzw. $\boldsymbol{k}_\sigma$ sind dem Impuls des Elektrons bzw. des Lichtquants proportional [vgl. (3) u. (16)]:

$$\boldsymbol{k}_l = \frac{1}{h}\boldsymbol{p}_l,\quad \boldsymbol{k}_m = \frac{1}{h}\boldsymbol{p}_m,\quad \boldsymbol{k}_\sigma = \frac{\omega_\sigma}{c}\boldsymbol{n}_\sigma = \frac{1}{h}\boldsymbol{p}_\sigma.\qquad(25')$$

Es sind weiter nach der allgemeinen Diracschen Theorie diejenigen Übergänge auszuschließen, die mit einer nicht zu vernachlässigenden Änderung der Energie des Systems verbunden sind*. Da nun bei der Emission oder Absorption eines Lichtquants durch ein freies Elektron der Impulssatz und der Energiesatz bekanntlich nicht gleichzeitig befriedigt werden können, so sind als die einfachst möglichen die „Doppelübergänge" (also die aus dem Anfangszustand durch einen Zwischenzustand in den Endzustand führenden Folgen von je zwei Übergängen) in Betracht zu ziehen. Bei einem solchen Doppelübergang kann entweder ein Quant absorbiert und ein anderes emittiert werden (Streuung der Strahlung), oder auch zwei Quanten absorbiert bzw. emittiert werden. Letztere Möglichkeit ist für die spontanen Übergänge eines Elektrons aus Zuständen positiver in Zustände negativer Energie ausschlaggebend.

Die pro Zeiteinheit berechnete Wahrscheinlichkeit Z_{ac} dafür, daß ein solcher Doppelübergang des Systems aus dem Zustand a in den Zustand c (oder richtiger gesagt, in einen von den Zuständen, die von dem Zustand c nur wenig verschieden sind) stattfinden wird, ist gleich**

$$Z_{ac} = \frac{2\pi}{h\,.\,\Delta W_c}\left|\sum_b \frac{v_{cb}\,v_{ba}}{W_a - W_b}\right|^2,\qquad(26)$$

* Unter Energie des Systems ist hier bekanntlich die „proper energy" zu verstehen, also die Gesamtenergie minus der Wechselwirkungsenergie.

** Vgl. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 710, 1927, Gleichung (22), wo h die Plancksche Konstante bezeichnet, also 2πmal größer als bei uns ist.

wo mit b die für den Doppelübergang $a \to b \to c$ in Betracht kommenden Zwischenzustände des Systems bezeichnet sind und ΔW_c die mittlere Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Endzuständen des Systems bedeutet. Mit W_a und W_b ist die Energie des Systems in den Zuständen a und b bezeichnet.

Betrachten wir z. B. die Streuung eines Lichtquants σ, λ, bei welcher das streuende Elektron aus dem Zustand k, q in den Zustand n, t und das Lichtquant in den Zustand τ, μ übergeht. Dieser Streuungsakt kann entweder mit der Absorption des Quants σ, λ beginnen, wobei das Elektron in einen Zwischenzustand l, r übergehen wird, und mit der Emission des Quants τ, μ enden:

$$(k, q) + (\sigma, \lambda) \to (l, r) \to (n, t) + (\tau, \mu), \tag{I}$$

oder auch mit der Emission von τ, μ beginnen, wobei das Elektron in einen anderen Zwischenzustand m, s übergehen wird, und mit der Absorption von σ, λ enden:

$$(k, q) + (\sigma, \lambda) \to (m, s) + (\tau, \mu) + (\sigma, \lambda) \to (n, t) + (\tau, \mu). \tag{II}$$

Der Impuls des Elektrons in den Zwischenzuständen ist nach dem Impulssatze (25) eindeutig bestimmt:

$$\boldsymbol{k}_k + \boldsymbol{k}_\sigma = \boldsymbol{k}_l, \quad \boldsymbol{k}_k = \boldsymbol{k}_m + \boldsymbol{k}_\tau,$$

nicht aber der Polarisationszustand des Elektrons und das Vorzeichen seiner Energie.

Für einen den Impulssatz befriedigenden Übergang von dem Typus (I) ergibt sich aus (24):

$$v_{cb}\, v_{ba} =$$

$$a^2 \sqrt{\frac{M_\sigma^{\lambda'}(M_\tau^{\mu'}+1)}{\omega_\sigma \omega_\tau}}\, b_{\tau\, nl}^{\mu\, tr}\, b_{\sigma\, lk}^{\lambda\, rq}\, \boldsymbol{\mathcal{V}}_k^q (1-N_k^{q'}, N_l^{r'})\, \{\boldsymbol{\mathcal{V}}_l^r (N_k^{q''}, 1-N_l^{r''}, N_n^{t''}\}^2\, \boldsymbol{\mathcal{V}}_n^t (N_l^{r'''}, 1-N_n^{t'''}),$$

wo mit N', N'', N''' die Werte der entsprechenden Variablen in den Zuständen a, b, c bezeichnet sind. Im Falle eines Übergangs von dem Typus (II) hat man in dieser Gleichung nur l, r durch m, s zu ersetzen. Drückt man weiter den bei den betrachteten Übergängen sich ändernden Anteil der Energie des Systems durch die Kreisfrequenz des Elektrons und des Lichtquants aus:

$$W_a = h(\omega_k^q + \omega_\sigma) + \text{const. usw.},$$

und beachtet man, daß der Absolutwert der Vorzeichenfunktion $\boldsymbol{\mathcal{V}}$ gleich 1 ist, so erhält man:

$$\left| \sum_b \frac{v_{cb}\, v_{ba}}{W_a - W_b} \right|^2 = \frac{a^4}{h^2 \omega_\sigma \omega_\tau} M_\sigma^{\lambda'} (M_\tau^{\mu'} + 1) \left| P_{\lambda u}^{q\, t} \right|^2, \tag{27}$$

wo

$$P^{q\,t}_{\lambda\mu} = \sum_{r=1}^{4} \frac{b^{u\,t\,r}_{\tau\,n\,l}\, b^{\lambda\,r\,q}_{\sigma\,l\,k}}{\omega^q_k + \omega_\sigma - \omega^r_l} + \sum_{s=1}^{4} \frac{b^{\lambda\,t\,s}_{\sigma\,n\,m}\, b^{u\,s\,q}_{\tau\,m\,k}}{\omega^q_k - \omega_\tau - \omega^s_m} \tag{27'}$$

gesetzt ist.

Betrachten wir z. B. die erste in (27′) vorkommende Summe etwas näher. Beachtet man, daß gemäß (23)

$$b^{u\,t\,r}_{\tau\,n\,l}\, b^{\lambda\,r\,q}_{\sigma\,l\,k} = (u^{t\,*}_n \boldsymbol{e}^u_\tau \boldsymbol{\gamma}\, u^r_l)\,(u^{r\,*}_l \boldsymbol{e}^\lambda_\sigma \boldsymbol{\gamma}\, u^q_k)$$

ist, und daß bei der von uns gewählten Normierung $\omega^r_l = |\omega_l|$ für $r = 1, 2$ und $\omega^r_l = -|\omega_l|$ für $r = 3, 4$ ist, so läßt sich diese Summe in der folgenden Form schreiben:

$$\frac{u^{t\,*}_n \boldsymbol{e}^u_\tau \boldsymbol{\gamma}}{(\omega^q_k + \omega_\sigma)^2 - \omega^2_l} \left\{ (\omega^q_k + \omega_\sigma) \sum_{r=1}^{4} u^r_l u^{r\,*}_l + |\omega_l| \left(\sum_{r=1}^{2} u^r_l u^{r\,*}_l - \sum_{r=3}^{4} u^r_l u^{r\,*}_l \right) \right\} \boldsymbol{e}^\lambda_\sigma \boldsymbol{\gamma}\, u^q_k.$$

Beachtet man weiter, daß aus (12), (12′) und (12″)

$$\sum_{r=1}^{4} u^r_l u^{r\,*}_l = 1, \quad \sum_{r=1}^{2} u^r_l u^{r\,*}_l - \sum_{r=3}^{4} u^r_l u^{r\,*}_l = 1 + \frac{1}{\hbar\,|\omega_l|} H_l$$

folgt, so vereinfacht sich diese Summe zu

$$\frac{u^{t\,*}_n \boldsymbol{e}^u_\tau \boldsymbol{\gamma} \left(\omega^q_k + \omega_\sigma + \frac{1}{\hbar} H_l \right) \boldsymbol{e}^\lambda_\sigma \boldsymbol{\gamma}\, u^q_k}{(\omega^q_k + \omega_\sigma)^2 - \omega^2_l}.$$

Formt man auch die zweite in (27′) vorkommende Summe in entsprechender Weise um, so erhält man endgültig:

$$P^{q\,t}_{\lambda\mu} = u^{t\,*}_n \left\{ \frac{\boldsymbol{e}^u_\tau \boldsymbol{\gamma} \left(\omega^q_k + \omega_\sigma + \frac{1}{\hbar} H_l \right) \boldsymbol{e}^\lambda_\sigma \boldsymbol{\gamma}}{(\omega^q_k + \omega_\sigma)^2 - \omega^2_l} + \frac{\boldsymbol{e}^\lambda_\sigma \boldsymbol{\gamma} \left(\omega^q_k - \omega_\tau + \frac{1}{\hbar} H_m \right) \boldsymbol{e}^u_\tau \boldsymbol{\gamma}}{(\omega^q_k - \omega_\tau)^2 - \omega^2_m} \right\} u^q_k. \tag{28}$$

Führt man weiter (27) in (26) ein, so erhält man die pro Zeiteinheit berechnete Wahrscheinlichkeit des betrachteten Streuprozesses:

$$Z_{ac} = \frac{2\pi a^4}{\hbar^3 \omega_\sigma \omega_\tau \cdot \Delta W_c} M^{\lambda'}_\sigma (M^{u''}_\tau + 1) \,|\, P^{q\,t}_{\lambda\mu} \,|^2. \tag{29}$$

Die Wahrscheinlichkeit der Emission (bzw. der Absorption) von zwei Lichtquanten σ, λ und τ, μ unterscheidet sich von (29), wie leicht einzusehen ist, bloß dadurch, daß man in (29) $M^{\lambda'}_\sigma$ durch $M^{\lambda'}_\sigma + 1$ (bzw. $M^{u'}_\tau + 1$ durch $M^{u'}_\tau$) und in (28) ω_σ durch $-\omega_\sigma$ (bzw. $-\omega_\tau$ durch ω_τ) zu ersetzen hat.

§ 5. Die Streuung der Strahlung durch freie Elektronen. Wir werden jetzt die in § 4 erhaltenen Resultate auf den Fall der Streuung der Strahlung anwenden und der Einfachheit halber annehmen,

daß das streuende Elektron in dem Anfangszustand ruhte und eine positive Energie hatte:

$$\omega_k^q = \omega_0 > 0, \quad \boldsymbol{k}_k = 0, \tag{30}$$

wo mit ω_0 die der Ruhenergie des Elektrons entsprechende Kreisfrequenz bezeichnet ist:

$$\omega_0 = \frac{mc^2}{h}. \tag{31}$$

Weiter werden wir annehmen, daß der Endzustand des Elektrons wieder ein Zustand positiver Energie ist:

$$\omega_n^t = \omega_n > 0. \tag{30'}$$

Es sei endlich vorausgesetzt, daß ursprünglich keine Strahlung von der Frequenz ω_τ vorhanden war:

$$M_\tau^{m'} = 0, \tag{30''}$$

was den gewöhnlichen Versuchsbedingungen bei den Streumessungen entspricht. Die in der Richtung $\boldsymbol{n}_\sigma$ einfallende Strahlung der Frequenz ω_σ sei linearpolarisiert. Es soll die in die vorgegebene Richtung $\boldsymbol{n}_\tau$ gestreute Strahlung untersucht werden.

Aus dem Impulssatz (25), der für jede Stufe des Streuprozesses gültig ist, und aus dem Energiesatz, der nur für den Anfangs- und Endzustand des Systems, nicht aber für die Zwischenstufen des Doppelüberganges gilt, folgt

$$\boldsymbol{k}_\sigma = \boldsymbol{k}_l = \boldsymbol{k}_\tau + \boldsymbol{k}_n, \quad \boldsymbol{k}_m = -\boldsymbol{k}_\tau, \tag{32}$$

$$\omega_0 + \omega_\sigma = \omega_n + \omega_\tau. \tag{32'}$$

Beachtet man, daß die Gleichung (8'') für ein beliebiges $\boldsymbol{k}_l$ auf Grund von (3) folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$\omega_l^2 = \omega_0^2 + c^2 k_l^2, \tag{33}$$

und führt man die Bezeichnungen

$$\alpha = \frac{\omega_\sigma}{\omega_0} = \frac{h\omega_\sigma}{mc^2}, \quad \boldsymbol{n}_\sigma \boldsymbol{n}_\tau = \cos\Theta, \quad \beta = \alpha(1 - \cos\Theta) \tag{34}$$

ein, so erhält man durch Auflösung von (32) und (32') unter Berücksichtigung von (16) die aus der Theorie des Comptoneffektes bekannten Beziehungen

$$\frac{\omega_\sigma}{\omega_0} = \alpha, \quad \frac{\omega_\tau}{\omega_0} = \frac{\alpha}{1+\beta}, \quad \frac{\omega_n}{\omega_0} = 1 + \frac{\alpha\beta}{1+\beta}, \tag{35}$$

sowie auch die weiteren Beziehungen

$$\omega_l^2 = \omega_0^2 + \omega_\sigma^2 = \omega_0^2(1+\alpha^2), \quad \omega_m^2 = \omega_0^2 + \omega_\tau^2 = \omega_0^2\left(1 + \frac{\alpha^2}{(1+\beta)^2}\right). \tag{35'}$$

Um die in (29) auftretende mittlere Energiedifferenz ΔW_c zwischen zwei benachbarten Endzuständen des Systems zu berechnen, merke man, daß wegen der strengen Gültigkeit des Impulssatzes der Endzustand des Systems durch die Angabe von $\boldsymbol{k}_\tau$ und $\boldsymbol{e}_\tau^{\prime\prime}$ bei vorgegebenem Anfangszustand eindeutig bestimmt ist. Nun gibt es in dem Frequenzbereich zwischen ω_τ und $\omega_\tau + d\omega_\tau$ bekanntlich

$$\left(\frac{L}{2\pi c}\right)^3 \omega_\tau^2 \, d\Omega_\tau d\omega_\tau = s_\tau d\omega_\tau$$

fortschreitende Eigenschwingungen des Würfels L^3 von vorgegebener Polarisation $\boldsymbol{e}_\tau^{\prime\prime}$, deren Wellennormale $\boldsymbol{n}_\tau$ in den räumlichen Winkel $d\Omega_\tau$ fällt. Führt man zur Beschreibung des Endzustandes des Systems statt ω_τ, $\boldsymbol{n}_\tau$, $\boldsymbol{e}_\tau^{\prime\prime}$ die Größen W_c, $\boldsymbol{n}_\tau$, $\boldsymbol{e}_\tau^{\prime\prime}$ ein und ersetzt man $d\omega_\tau$ durch

$$d\omega_\tau = \frac{\partial \omega_\tau}{\partial W_c} \, dW_c = \frac{1}{\dfrac{\partial W_c}{\partial \omega_\tau}} \, dW_c,$$

wo bei der Differentiation die Richtung von $\boldsymbol{n}_\tau$ festgehalten werden muß, so erhält man für ΔW_c den Wert

$$\Delta W_c = \frac{dW_c}{s_\tau d\omega_\tau} = \frac{1}{s_\tau} \frac{\partial W_c}{\partial \omega_\tau}$$

und somit unter Beachtung von $W_c = h(\omega_\tau + \omega_n) + \text{const.}$

$$\frac{1}{\Delta W_c} = \frac{s_\tau}{\dfrac{\partial W_c}{\partial \omega_\tau}} = \left(\frac{L}{2\pi c}\right)^3 \frac{\omega_\tau^2}{h\left(1 + \dfrac{\partial \omega_n}{\partial \omega_\tau}\right)} d\Omega_\tau. \tag{36}$$

Die Ableitung $\dfrac{\partial \omega_n}{\partial \omega_\tau}$ ist dabei aus dem streng gültigen Impulssatz (32) zu berechnen; es ergibt sich unter Beachtung von (16) und (33):

$$\boldsymbol{k}_n = \boldsymbol{k}_\sigma - \boldsymbol{k}_\tau, \quad c^2 k_n^2 = \omega_n^2 - \omega_0^2 = \omega_\sigma^2 + \omega_\tau^2 - 2\omega_\sigma \omega_\tau \boldsymbol{n}_\sigma \boldsymbol{n}_\tau,$$

also bei festgehaltener Richtung von $\boldsymbol{n}_\tau$

$$\omega_n \frac{\partial \omega_n}{\partial \omega_\tau} = \omega_\tau - \omega_\sigma \cos\Theta.$$

In diesen Ausdruck können wir nun den Wert von $\omega_\tau + \omega_n$ aus der (näherungsweise gültigen) Energiegleichung (32′) einführen. Es ergibt sich unter Beachtung von (34)

$$1 + \frac{\partial \omega_n}{\partial \omega_\tau} = \frac{\omega_0 + \omega_\sigma - \omega_\sigma \cos\Theta}{\omega_n} = \frac{\omega_0}{\omega_n}(1 + \beta),$$

und somit

$$\frac{1}{\Delta W_c} = \left(\frac{L}{2\pi c}\right)^3 \frac{\omega_\tau^2 \omega_n \, d\Omega_\tau}{h\omega_0(1+\beta)}.$$

Es ist zweckmäßig, die Anzahl Z_{ac} der pro Zeiteinheit in die Richtung $\boldsymbol{n}_\tau$ gestreuten Lichtquanten durch die im Abstand $R \gg L$ von dem Grundwürfel L^3 gemessene Intensität I' der in dem Würfel pro ein streuendes Elektron gestreuten Strahlung auszudrücken:

$$Z_{ac} = \frac{I' R^2 \, d\Omega_\tau}{h\omega_\tau}.$$

Drückt man weiter die Anzahl $M_\sigma^{\lambda'}$ der in dem Grundwürfel vorhandenen Lichtquanten $\sigma, \boldsymbol{\lambda}$ durch die Intensität I_0 des einfallenden Lichtes aus:

$$h\omega_\sigma M_\sigma^{\lambda'} = \frac{1}{c} I_0 L^3,$$

und setzt man in (29) die Werte von ΔW_c und von a [Gleichung (23)] ein, so erhält man unter Berücksichtigung von (31)

$$I' = I_0 \frac{e^4 \omega_n}{h^2 \omega_0 R^2 (1+\beta)^3} \left| P_{\lambda\mu}^{\tau t} \right|^2 = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \frac{\omega_0 \omega_n}{(1+\beta)^3} \left| P_{\lambda\mu}^{\tau t} \right|^2. \quad (37)$$

Wir haben jetzt $P_{\lambda\mu}^{\tau t}$ zu berechnen. Setzt man in (28) die Werte von ω_k^τ, ω_σ usw. aus (30), (35) und (35′) ein, so erhält man

$$P_{\lambda\mu}^{\tau t} = \frac{1}{2\alpha\omega_0} u_n^{t*} Q u_k^\tau,$$

wo durch Q die Matrix

$$Q = \boldsymbol{e}_\tau^\mu \boldsymbol{\gamma} \left(1 + \alpha + \frac{1}{h\omega_0} H_l\right) \boldsymbol{e}_\sigma^\lambda \boldsymbol{\gamma} - \boldsymbol{e}_\sigma^\lambda \boldsymbol{\gamma} \left(1 + \beta - \alpha + \frac{1+\beta}{h\omega_0} H_m\right) \boldsymbol{e}_\tau^\mu \boldsymbol{\gamma}$$

bezeichnet ist. Es ergibt sich weiter aus (6′), (31), (32) und (35)

$$\frac{1}{h\omega_0} H_l = \gamma_0 + \alpha \boldsymbol{\gamma} \boldsymbol{n}_\sigma, \quad \frac{1+\beta}{\omega_0} H_m = (1+\beta)\gamma_0 - \alpha \boldsymbol{\gamma} \boldsymbol{n}_\tau.$$

Uns kommt es nur auf das Quadrat des absoluten Betrages von $P_{\lambda\mu}^{\tau t}$ an, der folgendermaßen von Q abhängt:

$$4\alpha^2 \omega_0^2 \left| P_{\lambda\mu}^{\tau t} \right|^2 = (u_n^t Q^* u_k^{\tau *})(u_n^{t*} Q u_k^\tau) = (u_k^{\tau *} Q^\dagger u_n^t)(u_n^{t*} Q u_k^\tau). \quad (38)$$

An dieser Stelle empfiehlt es sich, eine bestimmte Wahl der Spinmatrizen γ_0 und $\boldsymbol{\gamma}$ zu treffen. Wir setzen nach Dirac

$$\gamma_0 = \varrho_3, \quad \gamma_1 = \varrho_1 \sigma_1, \quad \gamma_2 = \varrho_1 \sigma_2, \quad \gamma_3 = \varrho_1 \sigma_3, \quad (39)$$

wo ϱ_i und σ_i die von Dirac eingeführten Matrizen sind, die folgenden Relationen genügen §:

$$\varrho_i^2 = \sigma_i^2 = 1, \; \varrho_i \sigma_j = \sigma_j \varrho_i, \; \sigma_1 \sigma_2 = -\sigma_2 \sigma_1 = i\sigma_3, \; \varrho_1 \varrho_2 = -\varrho_2 \varrho_1 = i\varrho_3 \text{ usw.} \quad (39')$$

§ P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 610, 1928.

Bezeichnet man mit $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ drei beliebige Vektoren, die mit ϱ_1 und σ_j vertauschbar sind, so erhält man auf Grund von (39′) folgende Rechenregel:

$$\left.\begin{aligned}(\boldsymbol{a}\gamma)\,(\boldsymbol{b}\gamma) &= \boldsymbol{a}\boldsymbol{b} + i[\boldsymbol{a}\boldsymbol{b}]\sigma,\\ (\boldsymbol{a}\gamma)\,(\boldsymbol{b}\gamma)\,(\boldsymbol{c}\gamma) &= (\boldsymbol{a}\gamma)\,(\boldsymbol{b}\boldsymbol{c}) + i\varrho_1\boldsymbol{a}[\boldsymbol{b}\boldsymbol{c}] - [\boldsymbol{a}[\boldsymbol{b}\boldsymbol{c}]]\,\varrho_1\sigma.\end{aligned}\right\} \tag{40}$$

Unter Beachtung dieser Beziehungen erhält man nach einiger Rechnung

$$\begin{aligned}Q = {} & 2\alpha\,\boldsymbol{e}_\sigma^\lambda\,\boldsymbol{e}_\tau^\mu + i(\varrho_3 - 1)\,\{\beta\,\boldsymbol{e}_\sigma^\lambda\,\boldsymbol{e}_\tau^\mu + (2+\beta)\,[\boldsymbol{e}_\sigma^\lambda\,\boldsymbol{e}_\tau^\mu]\,\sigma\}\\ & + i\alpha\,\varrho_1\,(\boldsymbol{a}_\sigma^\lambda\,\boldsymbol{e}_\tau^\mu + \boldsymbol{a}_\tau^\mu\,\boldsymbol{e}_\sigma^\lambda) + \alpha\,\varrho_1\,\sigma\,([\boldsymbol{a}_\sigma^\lambda\,\boldsymbol{e}_\tau^\mu] + [\boldsymbol{a}_\tau^\mu\,\boldsymbol{e}_\sigma^\lambda]),\end{aligned} \tag{41}$$

wo

$$\boldsymbol{a}_\sigma^\lambda = [\boldsymbol{n}_\sigma\,\boldsymbol{e}_\sigma^\lambda] \quad \text{und} \quad \boldsymbol{a}_\tau^\mu = [\boldsymbol{n}_\tau\,\boldsymbol{e}_\tau^\mu] \tag{41′}$$

gesetzt ist.

Kommt es uns nur auf die Intensität der Strenstrahlung an und ist für uns die Polarisation des Elektrons nach der Streuung belanglos, so haben wir in (38) über $t = 1, 2$ zu summieren. Es ergibt sich unter Beachtung von (12′):

$$|P_{\lambda\mu}^q|^2 = \sum_{t=1}^{2} |P_{\lambda\mu}^{qt}|^2 = \frac{1}{8\alpha^2\omega_0^2}\,u_k^{q\,*}\,Q^\dagger\left(1 + \frac{1}{\hbar\omega_n}\,H_n\right)Q\,u_k^q,$$

oder, etwas ausführlicher geschrieben,

$$8\alpha^2\omega_0^2\,|P_{\lambda\mu}^q|^2 = \sum_{r,s=1}^{4} u_{k,r}^{q\,*}\left(Q^\dagger Q + \frac{1}{\hbar\omega_n}\,Q^\dagger H_n\,Q\right)_{rs} u_{k,s}^q.$$

Unter Beachtung von (6′), (35) und der Tatsache, daß $\boldsymbol{k}_n = \boldsymbol{k}_\sigma - \boldsymbol{k}_\tau$ ist [Gleichung (32)], beweist man leicht, daß

$$\frac{\omega_n\,(1+\beta)}{\omega_0}\left(1 + \frac{1}{\hbar\omega_n}\,H_n\right) = 1 + \beta + \alpha\beta + (1+\beta)\,\varrho_3 + \alpha\beta_1\sigma\,\{(1+\beta)\,\boldsymbol{n}_\sigma - \boldsymbol{n}_\tau\}.$$

Endlich wollen wir noch über die möglichen Spinorientierungen des streuenden Elektrons im Anfangszustand mitteln, also

$$|P_{\lambda\mu}|^2 = \frac{1}{2}\sum_{q=1}^{2} |P_{\lambda\mu}^q|^2$$

bestimmen. Es folgt aus (12′), (6′), (30) und (39)

$$\sum_{q=1}^{2} u_{k,s}^q\,u_{k,r}^{q\,*} = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{|W_k|}\,H_k\right)_{sr} = \frac{1}{2}\,(1 + \gamma_0)_{sr} = \frac{1}{2}\,(1 + \varrho_3)_{sr}$$

und somit unter Berücksichtigung von (8′)

$$\begin{aligned}32\alpha^2\omega_0^2\,|P_{\lambda\mu}|^2 &= \text{Spur}\left\{Q^\dagger\left(1 + \frac{1}{\hbar\omega_n}\,H_n\right)Q\,(1 + \varrho_3)\right\}\\ &= 2\sum_{s=1}^{2}\left\{Q^\dagger\left(1 + \frac{1}{\hbar\omega_n}\,H_n\right)Q\right\}_{ss}.\end{aligned} \tag{42}$$

Man beachte nun, daß die Glieder $\varrho_{3,st}$ der Matrix ϱ_3 [Gleichung (8′)], bei $s \leqslant 2$, t beliebig, und bei $t \leqslant 2$, s beliebig, gleich δ_{st} sind. Man kann deshalb bei der Auswertung der rechten Seite von (42) die Matrix ϱ_3 in Q und in $Q^\dagger$ durch die Einheitsmatrix ersetzen und somit das zu $\varrho_3 - 1$ proportionale Glied in (41) einfach streichen. Weiter ist leicht nachzuprüfen, daß von den 16 unabhängigen vierreihigen quadratischen Matrizen 1, ϱ_i, σ_i, $\varrho_i\sigma_j (i, j = 1, 2, 3)$ nur in den Matrizen 1 und ϱ_3 die Summe der ersten beiden Diagonalglieder von Null verschieden ist und zwar gleich 2 ausfällt. Man braucht deshalb bei der Auswertung von (42) nur die die Matrizen 1 und ϱ_3 enthaltenden Glieder von $Q^\dagger Q$ und $Q^\dagger H_n Q$ zu bestimmen. Es ergibt sich in dieser Weise unter Beachtung von (40):

$$4\omega_0\omega_n(1+\beta)\,|P_{\lambda\mu}|^2 = 4(1+\beta)(\boldsymbol{e}_\sigma^\lambda \boldsymbol{e}_\tau^\mu)^2 + \alpha\beta\{1 - [\boldsymbol{e}_\sigma^\lambda \boldsymbol{a}_\sigma^\lambda][\boldsymbol{e}_\tau^\mu \boldsymbol{a}_\tau^\mu]\},$$

oder, auf Grund von (41′) und (34):

$$\omega_0\omega_n\,|P_{\lambda\mu}|^2 = (\boldsymbol{e}_\sigma^\lambda \boldsymbol{e}_\tau^\mu)^2 + \frac{\beta^2}{4(1+\beta)}. \tag{43}$$

Führt man (43) in (37) ein, so erhält man die pro ein streuendes Elektron berechnete Intensität des in der Richtung $\boldsymbol{e}_\tau^\mu$ schwingenden Anteils der Streustrahlung:

$$I' = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2 (1+\beta)^3}\left\{(\boldsymbol{e}_\sigma^\lambda \boldsymbol{e}_\tau^\mu)^2 + \frac{\beta^2}{4(1+\beta)}\right\}. \tag{44}$$

Legt man den Einheitsvektor $\boldsymbol{e}_\tau^\mu$ einmal ($\mu = 1$) in die durch $\boldsymbol{e}_\sigma^\lambda$ und $\boldsymbol{n}_\tau$ bestimmte Ebene, und das andere Mal ($\mu = 2$) senkrecht zu dieser Ebene, so wird

$$(\boldsymbol{e}_\sigma^\lambda \boldsymbol{e}_\tau^1)^2 = \sin^2\vartheta, \quad (\boldsymbol{e}_\sigma^\lambda \boldsymbol{e}_\tau^2)^2 = 0,$$

wo mit ϑ der Winkel zwischen der Streuungsrichtung $\boldsymbol{n}_t$ und der Schwingungsrichtung $\boldsymbol{e}_\sigma^\lambda$ der einfallenden Strahlung bezeichnet ist. Die gesamte Intensität der in der Richtung $\boldsymbol{n}_\tau$ gestreuten Strahlung ist der Summe der Intensitäten der in den senkrechten Richtungen $\boldsymbol{e}_\tau^1$ und $\boldsymbol{e}_\tau^2$ schwingenden Anteile der Streustrahlung gleich, also

$$I' = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2 (1+\beta)^3}\left(\sin^2\vartheta + \frac{\beta^2}{2(1+\beta)}\right). \tag{45}$$

Diese Formel ist mit der von Klein und Nishina (l. c.) abgeleiteten bis auf die Bezeichnungen identisch und steht somit in einer befriedigenden Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Hätten wir dagegen bei der Berechnung der Streuung die Übergänge der Elektronen durch Zwischenzustände negativer Energie vernachlässigt und nur die Zwischenzustände positiver Energie berücksichtigt, so hätten wir eine Formel erhalten, die in einem krassen Widerspruch mit der Erfahrung steht.

Dieser Widerspruch ist bei kleineren Frequenzen der einfallenden Strahlung, also in dem Gültigkeitsbereich der klassischen Theorie besonders auffallend. Vernachlässigt man nämlich $\alpha^2\left(\frac{h\omega_\sigma}{mc^2}\right)^2$ im Vergleich mit 1, so erhält man für $|P_{\lambda\mu}|^2$ statt (43) den Wert Null, wenn man nur die Zwischenzustände positiver Energie berücksichtigt, und den in dieser Näherung mit (43) übereinstimmenden Wert

$$|P_{\lambda\mu}|^2 = \frac{1}{\omega_0\omega_n}(\mathbf{e}_\sigma^\lambda \mathbf{e}_\tau^\mu)^2,$$

wenn man nur die Zwischenzustände negativer Energie berücksichtigt. Bei größeren Wellenlängen der einfallenden Strahlung wird also die gesamte Streuung praktisch nur durch solche Übergänge verursacht, die durch Zwischenzustände negativer Elektronenenergie führen.

§ 6. Übergänge der Elektronen von positiven nach negativen Energieniveaus (Zerstrahlung der Materie). Wir betrachten der Einfachheit halber ein ruhendes Elektron positiver Energie

$$h\omega_k^q = h\omega_0 > 0, \quad \boldsymbol{k}_k = 0$$

[vgl. (30)] und fragen nach der Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Elektron unter Aussendung der Strahlung in einen vorgegebenen (unbesetzten) Zustand n, t negativer Energie

$$h\omega_n^t = -h\omega_n < 0$$

übergeht.

Niumt man nach der neuesten Diracschen Theorie an, daß fast alle anderen Zustände negativer Energie mit Elektronen besetzt sind, so entspricht nach Dirac ein solcher Übergang der Zerstrahlung oder der gegenseitigen Neutralisierung eines Elektrons und eines Protons. Wir müssen aber bei dem jetzigen Stande der Theorie die Wechselwirkung der Elektronen negativer Energie gänzlich unberücksichtigt lassen, und können deshalb den betrachteten Übergang nur unter ausdrücklichem Vorbehalt als eine Zerstrahlung bezeichnen (vgl. § 1, Nr. 2). Da aber die Diracsche Theorie bei Vernachlässigung der Wechselwirkung der Elementarteilchen in bezug auf Elektronen und Protonen symmetrisch ist, so wird man wohl der Wirklichkeit am nächsten kommen, wenn man in diesem Paragraph unter m nicht die Masse eines Elektrons, sondern einen vorläufig nicht näher anzugebenden Mittelwert der Masse eines Elektrons und eines Protons versteht.

Wie schon in § 4 bemerkt, zwingt uns der Energieimpulssatz, anzunehmen, daß ein Zerstrahlungsprozeß mit der Emission von (mindestens)

zwei Lichtquanten σ, λ und τ, μ verbunden sein muß und somit als ein „Doppelübergang" zu bezeichnen ist. Wird erst das Quant σ, λ und dann das Quant τ, μ emittiert, so werden wir den entsprechenden Zwischenzustand des Elektrons durch den Index l, im entgegengesetztem Falle durch den Index m bezeichnen.

Die Anwendung des Energieimpulssatzes führt zu folgenden Beziehungen [vgl. (32) und (32′)]:

$$\boldsymbol{k}_\sigma = -\boldsymbol{k}_l, \quad \boldsymbol{k}_\tau = -\boldsymbol{k}_m, \quad \boldsymbol{k}_\sigma + \boldsymbol{k}_\tau = -\boldsymbol{k}_\sigma - \boldsymbol{k}_\tau = -\boldsymbol{k}_n, \tag{46}$$

$$\omega_0 = \omega_\sigma + \omega_\tau - \omega_n \quad \text{oder} \quad k_\sigma + k_\tau = \frac{\omega_0 + \omega_n}{c}. \tag{46′}$$

Die Frequenzen ω_σ, ω_τ und die Fortschreitungsrichtungen $\boldsymbol{n}_\sigma$, $\boldsymbol{n}_\tau$ der emittierten Lichtquanten sind durch (46) und (46′) natürlich noch nicht eindeutig bestimmt.

Betrachten wir den Fall, daß die Richtung $\boldsymbol{n}_\sigma$ des Quants σ, λ in den räumlichen Elementarwinkel $d\Omega_\sigma = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ fällt; mit ϑ soll dabei der Winkel zwischen $\boldsymbol{k}_n$ und $\boldsymbol{n}_\sigma$ bezeichnet werden. Durch Auflösung von (46) ergibt sich leicht [man beachte die Gleichung (8″)]:

$$\omega_\tau^2 = \omega_v^2 + c^2 k_n^2 + 2 c k_n \omega_\sigma \cos\vartheta, \tag{47}$$

$$\omega_l^2 = \omega_0^2 + \omega_v^2, \quad \omega_m^2 = \omega_0^2 + \omega_\tau^2. \tag{47′}$$

Unter geringfügiger Abänderung der in § 5 durchgeführten Rechnung erhält man weiter für die Reziproke der mittleren Energiedifferenz zwischen benachbarten Endzuständen des Systems den Wert [vgl. (36)]

$$\frac{1}{\Delta W_c} = \left(\frac{L}{2\pi c}\right)^3 \frac{\omega_\sigma^2}{h\left(1 + \dfrac{\partial \omega_\tau}{\partial \omega_\sigma}\right)}\, d\Omega_\sigma,$$

und für die aus (47) unter Festhaltung der Richtung $\boldsymbol{n}_\sigma$ zu berechnende Ableitung $\dfrac{\partial \omega_\tau}{\partial \omega_\sigma}$ den Wert

$$\frac{\partial \omega_\tau}{\partial \omega_\sigma} = \frac{\omega_\sigma + c k_n \cos\vartheta}{\omega_\tau}.$$

Es ergibt sich somit nach (46′)

$$1 + \frac{\partial \omega_\tau}{\partial \omega_\sigma} = \frac{\omega_0 + \omega_n + c k_n \cos\vartheta}{\omega_\tau}.$$

Um die Formel (28) und (29) auf den vorliegenden Fall (Emission von zwei Quanten) anwenden zu können, genügt es, wie schon am Schlusse des § 4 bemerkt, $M_\sigma^{\lambda'}$ in (29) durch $M_\sigma^{\lambda'} + 1$ zu ersetzen und das Vorzeichen von ω_σ in (28) umzukehren. In dieser Weise erhält man unter Beachtung

von (23) für die auf die Zeiteinheit berechnete Wahrscheinlichkeit der mit der Emission der Lichtquanten σ, λ und τ, μ verbundenen Zerstrahlung den Wert

$$Z = \frac{e^4 c \omega_\sigma}{L^3 h^2 (\omega_0 + \omega_n + c k_n \cos \vartheta)} (M_\sigma^{\lambda'} + 1)(M_\tau^{\mu'} + 1) |P_{\lambda\mu}^{qt}|^2 d\Omega_\sigma. \quad (48)$$

Im folgenden werden wir in (48) die Zahl der Lichtquanten der Art σ, λ und τ, μ im Vergleich mit 1 vernachlässigen:

$$M_\sigma^{\lambda'} + 1 \to 1, \quad M_\tau^{\mu'} + 1 \to 1, \quad (49)$$

was sogar bei den im Inneren der Sterne herrschenden extrem hohen Temperaturen wegen hoher Frequenz dieser Quanten $\left(\omega \geqslant \frac{mc^2}{h}\right)$ erlaubt ist.

Kehrt man in (28) das Vorzeichen von ω_σ um und führt man in diese Formel die Werte (47′) von ω_l^2 und ω_m^2 ein, so erhält man

$$2\omega_0 \omega_\sigma \omega_\tau P_{\lambda\mu}^{qt} = -u_n^{t*} Q u_k^q,$$

$$Q = \omega_\tau \boldsymbol{e}_\tau^\mu \boldsymbol{\gamma} \left(\omega_0 - \omega_\sigma + \frac{1}{h} H_l\right) \boldsymbol{e}_\sigma^\lambda \boldsymbol{\gamma} + \omega_\sigma \boldsymbol{e}_\sigma^\lambda \boldsymbol{\gamma} \left(\omega_0 - \omega_\tau + \frac{1}{h} H_m\right) \boldsymbol{e}_\tau^\mu \boldsymbol{\gamma},$$

und weiter, unter geringfügiger Abänderung der in § 5 durchgeführten Rechnungen:

$$-\frac{1}{\omega_\sigma \omega_\tau} Q = 2\boldsymbol{e}_\sigma^\lambda \boldsymbol{e}_\tau^\mu + i\varrho_1 (\boldsymbol{a}_\sigma^\lambda \boldsymbol{e}_\tau^\mu + \boldsymbol{a}_\tau^\mu \boldsymbol{e}_\sigma^\lambda) + \varrho_1 \sigma \{[\boldsymbol{a}_\sigma^\lambda \boldsymbol{e}_\tau^\mu] + [\boldsymbol{a}_\tau^\mu \boldsymbol{e}_\sigma^\lambda]\} + S, \quad (50)$$

wo wieder die Benennungen (41′) gebraucht sind und wo mit S eine bestimmte, den Faktor $(1 - \varrho_3)$ enthaltende Matrix bezeichnet ist, die uns nicht näher interessieren wird.

Das Quadrat des Absolutbetrages von $P_{\lambda\mu}^{qt}$ werden wir über verschiedene Spinorientierungen des Elektrons im Anfangs- und im Endzustand (also über $q = 1, 2$ und $t = 3, 4$) mitteln. Setzt man also diesmal

$$\frac{1}{4} \sum_{t=3}^{4} \sum_{q=1}^{2} |P_{\lambda\mu}^{qt}|^2 = |P_{\lambda\mu}|^2$$

und beachtet, daß gemäß (12′) und (12″)

$$\sum_{t=3}^{4} u_{n,r}^t u_{n,s}^{t*} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{h\omega_n} H_n\right)_{rs},$$

$$\sum_{q=1}^{2} u_{k,r}^q u_{k,s}^{q*} = \frac{1}{2} (1 + \varrho_3)_{rs}, \quad (\boldsymbol{p}_k = 0)$$

ist, so erhält man

$$32\omega_0^2 \omega_\sigma^2 \omega_\tau^2 |P_{\lambda\mu}|^2 = \sum_{s=1}^{2} \left\{Q^\dagger \left(1 - \frac{1}{h\omega_n} H_n\right) Q\right\}_{ss}.$$

Bei der Auswertung der rechten Seite dieser Gleichung können wir in derselben Weise wie in § 5 verfahren, also die Matrix ϱ_3 in Q und $Q^\dagger$ durch die Einheitsmatrix ersetzen, wobei die den Faktor $1-\varrho_3$ enthaltende Matrix S in (50) fortfällt, und in $Q^\dagger Q$ und $Q^\dagger H_n Q$ nur die die Matrizen 1 und ϱ_3 enthaltenden Glieder beibehalten. Beachtet man dabei, daß gemäß (6′) und (39)

$$1-\frac{1}{h\omega_n}H_n=\frac{1}{\omega_n}(\omega_n-\omega_0\varrho_3-c\varrho_1\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{k}_n)$$

zu setzen ist, so erhält man nach einiger Rechnung

$$8\omega_0\omega_n|P_{\lambda\mu}|^2=-4(\boldsymbol{e}_\sigma^\lambda\boldsymbol{e}_\tau^\mu)^2+\left(1+\frac{\omega_n}{\omega_0}\right)(1-\boldsymbol{n}_\sigma\boldsymbol{n}_\tau).$$

Wählt man für $\boldsymbol{e}_\sigma^\lambda$, $\lambda=1,2$ (bzw. für $\boldsymbol{e}_\tau^\mu$, $\mu=1,2$) zwei beliebige orthogonale und zu $\boldsymbol{n}_\sigma$ (bzw. zu $\boldsymbol{n}_\tau$) senkrechte Einheitsvektoren und summiert man den Ausdruck für $|P_{\lambda\mu}|^2$ über $\lambda=1,2$ und $\mu=1,2$, so erhält man

$$\sum_{\lambda,\mu}|P_{\lambda\mu}|^2=\frac{1}{2\omega_0^2\omega_n}\{(\omega_0+\omega_n)(1-\boldsymbol{n}_\sigma\boldsymbol{n}_\tau)-\omega_0[1+(\boldsymbol{n}_\sigma\boldsymbol{n}_\tau)^2]\}.$$

Für die Wahrscheinlichkeit der Zerstrahlung, die unter Emission von zwei Lichtquanten vorgegebener Frequenzen (ω_σ und ω_τ) und Fortschreitungsrichtung ($\boldsymbol{n}_\sigma$ und $\boldsymbol{n}_\tau$), aber beliebiger Polarisation stattfindet, ergibt sich somit nach (48) und (49) der Wert

$$Z=A\frac{\omega_\sigma[\omega_n-(\omega_0+\omega_n)\boldsymbol{n}_\sigma\boldsymbol{n}_\tau-\omega_0(\boldsymbol{n}_\sigma\boldsymbol{n}_\tau)^2]}{\omega_n(\omega_0+\omega_n+ck_n\cos\vartheta)}d\Omega_\sigma, \tag{51}$$

wo

$$A=\frac{e^4c}{2L^3h^3\omega_0^3}=\frac{e^4c}{2L^3m^2c^4} \tag{51′}$$

gesetzt ist.

Um nun die gesamte Wahrscheinlichkeit Z_g der Zerstrahlung zu bestimmen, hat man (51) über alle möglichen Richtungen $\boldsymbol{n}_\sigma$ des Lichtquants ω_σ zu integrieren, wobei die Größen ω_σ, ω_τ und $\boldsymbol{n}_\tau$ unter Berücksichtigung von (46), (46′) und (47) in Abhängigkeit von $\boldsymbol{n}_\sigma$ auszudrücken sind. Da aber die Vertauschung der Lichtquanten σ und τ miteinander keinen neuen Endzustand des Systems ergibt, so wird jeder Endzustand des Systems bei dieser Integration zweimal gezählt; man hat also das Integral durch 2 zu dividieren.

Führt man statt ϑ die durch

$$x=\frac{\omega_\sigma-\omega_\tau}{\omega_0+\omega_n}$$

definierte Variable ein, so erhält man

$$Z_g = \frac{\omega_0}{2\eta\omega_n} A \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\eta}^{+\eta} dx \left[\frac{4-2\eta^2}{1-x^2} - 2\left(\frac{1-\eta^2}{1-x^2}\right)^2 - 1\right]$$

$$= 2\pi A \frac{\omega_0}{\omega_n}\left(\frac{3-\eta^2}{\eta} \lg \frac{1+\eta}{1-\eta} - 2 + \eta^2\right),$$

wo

$$\eta = \sqrt{\frac{\omega_n - \omega_0}{\omega_n + \omega_0}}$$

gesetzt ist. Drückt man endlich den Absolutwert $h\omega_n$ der Energie des Elektrons in dem Endzustand durch seine Geschwindigkeit $\beta = \frac{v}{c}$ aus:

$$\omega_n = \frac{\omega_0}{\varkappa}, \quad \varkappa = \sqrt{1-\beta^2},$$

so erhält man folgenden Wert der gesamten auf die Zeiteinheit berechneten Wahrscheinlichkeit der Zerstrahlung:

$$Z_g = Z_0 f(\beta), \tag{52}$$

$$Z_0 = 2\pi A = \frac{\pi e^4 c}{L^3 m^2 c^4}, \quad f(\beta) = \frac{\varkappa}{1+\varkappa}\left(\frac{1+4\varkappa+\varkappa^2}{\beta} \lg \frac{1+\beta}{1-\beta} - 3\varkappa - 1\right). \tag{53}$$

Die Funktion $f(\beta)$ hat den Wert 1 bei $\beta = 0$ und fällt sehr langsam bei Vergrößerung der Geschwindigkeit, bis sie bei $\beta = 1$ den Wert Null erreicht:

$$f(\beta) = 1 - {}^3/_{20}\beta^4 + \cdots,$$

so daß man in den meisten Fällen $f(\beta)$ durch 1 ersetzen kann.

Es ist lehrreich, den Ausdruck für Z_0 folgendermaßen umzuformen: Denkt man sich die Ladung e auf einer Kugelschale vom Durchmesser d gleichmäßig verteilt, so hat die elektromagnetische Masse m dieser Ladung nach der klassischen Theorie den Wert *

$$m = \frac{1}{c^2}\frac{e^2}{d}.$$

Führt man diesen Wert in (53) ein, so erhält man

$$Z_0 = \frac{\pi d^2 \cdot c}{L^3}. \tag{54}$$

* Vgl. E. Fermi, Lincei Rend. **31**, 184, 306, 1922. Übrigens ist für uns der Zahlenfaktor in dieser Gleichung überhaupt belanglos, da die Formel (52) nur der Größenordnung nach richtig sein kann.

Dieser Ausdruck gibt aber die auf die Zeiteinheit berechnete Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes von zwei in dem Volumen L^3 sich befindenden Teilchen, die sich mit der relativen Geschwindigkeit c bewegen und deren Durchmesser gleich d ist. Somit ist die Wahrscheinlichkeit der Zerstrahlung (der gegenseitigen Neutralisierung) eines freien Elektrons und eines freien Protons gleich der Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes dieser Teilchen, die man nach der klassischen Theorie berechnet, wenn man annimmt, daß die relative Geschwindigkeit dieser Teilchen gleich der Lichtgeschwindigkeit ist. Die letztere Annahme erscheint plausibel, wenn man beachtet, daß der Geschwindigkeit des Elektrons in der Diracschen Theorie der Operator $c\gamma$ entspricht, dessen Eigenwerte gleich $\pm c$ sind.

Wendet man probeweise die Formel (52) oder (54) auf die in einem Atom gebundenen Elektronen an, so erhält man einen unmöglich kleinen Wert für die Lebensdauer der Atome (etwa 10^{-3} sec, wenn man m gleich der Masse des Protons und $L = 10^{-8}$ cm setzt). Dies Ergebnis bildet eine grundsätzliche Schwierigkeit für die ganze Diracsche Theorie der Protonen. Es bleibt aber dahingestellt, ob man die unter Vernachlässigung der zwischen den Elektronen und Protonen wirkenden Kräfte durchgeführten Betrachtungen auf die Frage nach der Stabilität der Atome übertragen kann; in der klassischen Theorie wäre dies jedenfalls nicht der Fall gewesen.

Moskau, Staatl. Elektrotechn. Forschungsinstitut, Abteil. f. Phys.

Die Funkenspannung bei Drucken $p < 760$ mm Hg und das Minimumpotential unter Berücksichtigung der Elektrodenfunktion dargestellt.

(Vierter Nachtrag*.)

Von **Fr. Klingelfuss** in Basel.

(Eingegangen am 28. April 1930.)

Aus der Energiegleichung für das Minimumpotential lassen sich Gleichungen bilden, nach denen sich die numerischen Werte für die Einheiten des freien Magnetismus und der freien Elektrizität sowie der magnetischen Elementarladung (oder Masse) berechnen lassen. Teils diese Konstanten selbst, teils das Produkt derselben zeigen interessante Beziehungen zu einigen anderen Konstanten der Atomphysik. Die Darstellung des Wirkungsquantums h als Produkt der elektrischen und magnetischen Elementarladung führt auf die Rydbergsche Konstante und auf die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante und gibt Aufschluß über die atomare Wechselwirkung zwischen elektrischer und magnetischer Ladung bzw. Masse.

I. Teil. In den vorhergehenden Mitteilungen konnte gezeigt werden, daß die Energiegleichung als Funktion des Druckes sich als die Summe negativer und positiver Elektrizitätsbewegung in einem Gase ergibt und sich durch die Gleichung

$$e V_\nu = e\,(V_- + V_+) = h\,\nu\left[1 + \left(\frac{\nu_k}{\nu}\right)^2\right]$$

darstellen läßt. Danach ist $eV_- = h\,\nu$ und $eV_+ = h\,\frac{\nu_k^2}{\nu}$. Die erste der beiden Gleichungen ist die bekannte Einsteinsche Gleichung, die somit die negative Energie ausdrückt.

Die Gleichung $e\,(V_- + V_+)$ geht für die Frequenz beim kritischen Druck p_k für das Minimumpotential V_k, bei dem $\nu = \nu_k$ wird, über in

$$e V_k = 2\,h\,\nu_k = 2\,h\,\frac{c}{\lambda_k}. \tag{1}$$

Wird diese Gleichung beiderseits mit $c \cdot \lambda_k$ multipliziert und $\nu_k \cdot \lambda_k = c$ gesetzt, so erhält man

$$e c V_k \lambda_k = 2\,h c^2 \text{ Erg cm}^2 \text{ sec}^{-1}. \tag{2}$$

Aus dieser Gleichung bilden wir

$$e c = \frac{2\,h c^2}{V_k \lambda_k} \begin{matrix} [l^{5/2} m^{1/2} t^{-2}] \text{ elst. Einh.} \\ [l^{3/2} m^{1/2} t^{-1}] \text{ el. magn. Einh.} \end{matrix} \tag{3}$$

* ZS. f. Phys. **52**, 126, 746, 1928; **52**, 890, 1929; **53**, 154, 1929.

Die Dimension von ec ergibt sich aus dieser Gleichung als freier Magnetismus m'. Wir setzen daher

$$ec = m'.$$

Man erhält als numerischen Wert mit $e = 4{,}77465 \cdot 10^{-10}$* elst. Einh. ($c$ = Lichtgeschwindigkeit $= 3 \cdot 10^{10}$)

$$m' = 14{,}32395 \text{ elst. Einh.}$$
$$m' = 4{,}77465 \cdot 10^{-10} \text{ el. magn. Einh.} \qquad (3\,a)$$

Die elektrostatische Einheit von e ist gleich der elektromagnetischen Einheit von m'. Die elektrostatische Einheit von $m' = 14{,}32395$ ist übereinstimmend mit der c_2-Konstante im Planckschen Strahlungsgesetz, worauf im zweiten Nachtrag** schon aufmerksam gemacht werden konnte. Die dort angegebene Dimension von ec ist um die Dimension des Potentials zu groß, was die Gleichung (15a) unmittelbar erkennen läßt.

Wir setzen nun in (1) $hc/e = \alpha$, dann ist $V_k \lambda_k = 2\alpha$, und setzen wir das in (3) ein und bringen α auf eine Seite, so erhalten wir auch daraus wieder

$$\alpha = \frac{hc}{e} \begin{matrix} [l^{3/2} m^{1/2} t^{-1}] \text{ elst. Einh.} \\ [l^{5/2} m^{1/2} t^{-2}] \text{ el. magn. Einh.} \end{matrix} \qquad (4)$$

Die Dimension von α ergibt sich aus dieser Gleichung als freie Elektrizität e'. Wir setzen daher

$$\alpha = e'.$$

Man erhält als numerische Werte von

$$e' = 4108 \cdot 10^{-10} \text{ elst. Einh.}$$
$$e' = 12324{,}2 \text{ el. magn. Einh.} \qquad (5)$$

Wir bilden nun das Produkt aus (3) und (4):

$$ec \cdot \alpha = m' \cdot e' = \frac{2hc^2}{V_k \cdot \lambda_k} \cdot \frac{hc}{e}$$

und setzen $eV_k = 2h \,.\, c/\lambda_k$. Dann wird

$$ec \,.\, \alpha = m' \,.\, e' = hc^2 \text{ Erg cm}^2 \text{ sec}^{-1}. \qquad (6)$$

Diese Gleichung ist identisch mit (2).

Das Produkt $m'e'$ bezeichnen wir sinngemäß als „freien Elektromagnetismus". Der numerische Wert von $m'e'$ ergibt sich nach (3a) und (5) elektrostatisch und elektromagnetisch übereinstimmend:

$$h \,.\, c^2 = m' \,.\, e' = 5{,}8843 \cdot 10^{-6} \text{ Erg cm}^2 \text{ sec}^{-1}.$$

$m' \,.\, e' \text{ cm}^{-2} = h \,.\, c^2 \text{ cm}^{-2}$ hat die Dimension einer Stromleistung.

---

* ZS. f. Phys. **53**, 154, 1929.
** Ebenda **52**, 890. 1929.

Setzt man nach (6)

$$h = \frac{m'\,e'}{c^2}\,\text{Erg sec},$$

so wird das Plancksche Wirkungsquantum dargestellt durch den „freien Elektromagnetismus", dividiert durch das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit. Das Produkt $h \,.\, c^2 = m' \,.\, e'$ Erg cm^2 sec^{-1} ist die Einheit des freien Elektromagnetismus; somit ist $m'e'$ cm^{-2} die Einheit der Stromleistung.

Bildet man den Quotienten von σ/hc^2, wo σ die Konstante im Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetz bedeutet, so ergibt sich

$$\sigma = 10\,h \,.\, c^2\,\text{cm}^{-4}\,\text{Grad}^{-4},$$

und man erhält als numerischen Wert

$$\begin{aligned}\sigma &= 5{,}8843 \,.\, 10^{-5}\,\text{Erg cm}^{-2}\,\text{sec}^{-1}\,\text{Grad}^{-4}\\ &= 5{,}8843 \,.\, 10^{-12}\,\text{Watt cm}^{-2}\,\text{Grad}^{-4},\end{aligned}$$

womit die Konstante in guter Übereinstimmung ist mit dem in den Tabellen von Roth-Scheel* angegebenen Mittelwert (Gerlach):

$$\sigma = 5{,}76 \,.\, 10^{-5}\,\text{Erg cm}^{-2}\,\text{sec}^{-1}\,\text{Grad}^{-4}.$$

Die Einzelwerte von Gerlach** aus direkten Messungen zwischen 300° und 700° C schwanken zwischen 5,77 und 5,93; zwischen 0 und 100° C bestimmte Gerlach:

$$\sigma = 5{,}9 \,.\, 10^{-12}\,\text{Watt cm}^{-2}\,\text{Grad}^{-4}.$$

Unser Wert von σ liegt zwischen diesen Werten.

Dividiert man die freie Elektrizität e' durch die Lichtgeschwindigkeit, so ergibt sich die Dimension einer magnetischen Masse m. Wir setzen daher

$$\frac{e'}{c} = \frac{V_k}{2\,\nu_k} = \frac{V_k\,\lambda_k}{2\,c}\,\text{Potential sec},$$

und setzen wir

$$\frac{V_k\,\lambda_k}{2\,c} = m, \tag{7}$$

so erhält man mit $V_k = 1$ CGS elst. Einh. und $V_k = 300 \cdot 10^8$ el. magn. E., $\lambda_k = 82{,}161 \cdot 10^{-8}$ cm, $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm,

$$\left.\begin{aligned} m &= 1{,}36935 \cdot 10^{-17}\,\text{sec}\;\varphi_{e\,p_k}\ \text{elst. Einh.}\\ m &= 41{,}0805\ \cdot 10^{-8}\,\text{cm}\;\varphi_{m\,p_k}\ \text{el. magn. Einh.}\end{aligned}\right\} \tag{7a}$$

---

* Roth-Scheel, Tabellen der Atomphysik, 1923, S. 31.

** W. Gerlach, Ann. d. Phys. **50**, 259, 1916.

φ_e bedeutet das elektrische, φ_m das magnetische Potential, p_k den kritischen Druck beim Minimumpotential; beide mit dem Index p_k sind daher gleich V_k. Wir erhielten in einer früheren Mitteilung* die Gleichung

$$\frac{V_k \lambda_k}{2c} = k,$$

wo k die Entropiekonstante bedeutet. Die Gleichung ist links übereinstimmend mit (7). Formell ist daher $k = m$. Die Dimensionen von k und m stimmen dagegen nicht überein.

Setzt man nach den Tabellen von Roth-Scheel**

$$k = 1{,}371 \cdot 10^{-16}\ \text{Erg Grad}^{-1}$$

und bildet den Quotienten

$$k/m \text{ mit } m = 1{,}36935 \cdot 10^{-17} \text{ elst. Einh.},$$

so erhält man

$$k = 10\, m \cdot \varphi_{m\, p_k}\ \text{Erg Grad}^{-1} \text{ elst. Einh.}$$

Es läßt sich für $10\, m \cdot \varphi_{m\, p_k}$ elst. Einh. $= 1{,}3693 \cdot 10^{-16} \cdot 3 \cdot 10^{10} = 41{,}08 \cdot 10^{-7}$ Erg schreiben: $10 \frac{\lambda k}{2} \cdot \varphi_{e\, p_k}^2$ elst. Einh., womit die Entropiekonstante dann lautet:

$$k = 5\, \lambda_k \cdot \varphi_{e\, p_k}^2\ \text{Erg Grad}^{-1} \text{ elst. Einh.},$$

und durch Division mit c erhält man die el. magn. Einh.

$$k = \tfrac{1}{6}\, \lambda_k \cdot \varphi_{m\, p_k}^2 \cdot 10^{-9}\ \text{Erg Grad}^{-1} \text{ el. magn. Einh.},$$

Daraus erhält man als numerische Werte für die Entropiekonstante

$$k = 1{,}36935 \cdot 10^{-16}\ \text{Erg Grad}^{-1} \text{ el. magn. Einh.}$$
$$k = 4{,}10805 \cdot 10^{-6}\ \text{Erg Grad}^{-1} \text{ elst. Ein.}$$

Man erhält zusammenfassend aus der Energiegleichung (1) für das Minimumpotential:

die Einheit des freien Magnetismus:

$$\frac{2hc^2}{V_k \lambda_k} = m' = 14{,}32395 \text{ elst. Einh.} = 4{,}77465 \cdot 10^{-10} \text{ el. magn. Einh.};$$

die Einheit der freien Elektrizität:

$$\frac{hc}{e} = e' = 4108{,}05 \cdot 10^{-10} \text{ elst. Einh.} = 12324{,}15 \text{ el. magn. Einh.};$$

die Einheit des freien Elektromagnetismus:

$$hc^2 = m' \,.\, e' = 5{,}8843 \cdot 10^{-6}\ \text{Erg cm}^2\ \text{sec}^{-1};$$

---

* ZS. f. Phys. **53**, 155, 1929. Die Gleichungen (21) und (22) daselbst sind rechts mit V_k zu multiplizieren (vgl. hierzu S. 570).

** A. a. O. S. 28.

die Einheit der Stromleistung:

$$hc^2\,\mathrm{cm}^{-2} = m' \cdot e'\,\mathrm{cm}^{-2} = 5{,}8843 \cdot 10^{-13}\ \mathrm{Watt};$$

die Konstante im Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetz:

$$10\,hc^2\,\mathrm{cm}^{-4}\,\mathrm{Grad}^{-4} = \sigma = 5{,}8843 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{Watt\,cm}^{-2}\,\mathrm{Grad}^{-4};$$

die magnetische Masse (Ladung):

$$\frac{V_k \lambda_k}{2c} = m = 1{,}36935 \cdot 10^{-17}\ \mathrm{sec}\ \varphi_{e\,p_k}\ \text{elst. Einh.}$$
$$= 41{,}0805 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{cm}\ \varphi_{m\,p_k}\ \text{el. magn. Einh.};$$

die Entropiekonstante:

$$\tfrac{1}{6}\lambda_k \cdot \varphi_m p_k^2 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{Erg\,Grad}^{-1} = k = 1{,}36935 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{Erg\,Grad}^{-1}\ \text{el. magn. Einh.}$$
$$5\,\lambda_k \cdot \varphi_{e\,p_k}^2\ \mathrm{Erg\,Grad}^{-1} = k = 4{,}10805 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{Erg\,Grad}^{-1}\ \text{elst. Einh.}$$

Erinnert man sich daran, daß die kritische Wellenlänge $\lambda_k = 4\pi h$ $[10^{19}]$ geschrieben werden kann, wo $[10^{-19}]$ die Dimension $[lmt^{-1}]$, also die Dimension einer Bewegungsgröße oder eines Impulses hat, und setzt man diesen Wert für λ_k in die Gleichung für die Entropiekonstante ein, so erhält man die Gleichungen in der Form

$$k = \tfrac{2}{3}\pi h \cdot 10^{10}\,\mathrm{Erg\,sec\,Grad}^{-1}\ \text{el. magn. Einh.},$$
$$k = 2\pi h \cdot 10^{20}\,\mathrm{Erg\,sec\,Grad}^{-1}\ \text{elst. Einh.}$$

Auf diese Gleichungen, die die Dimension einer Wirkung erhalten, sei besonders aufmerksam gemacht.

Außerdem ist

$$\varphi_{e\,p_k} = 1\ \text{elst. Einh.} = 300 \cdot 10^8\ \text{el. magn. Einh.}$$
$$\varphi_{m\,p_k} = 300 \cdot 10^8\ \text{elst. Einh.} = 1\ \text{el. magn. Einh.}$$

Und nun zum Schlusse setzen wir noch nach Gleichung (1)

$$\frac{V_k \lambda_k}{2c} = \frac{h}{e}.$$

Wir erhielten in Gleichung (7)

$$\frac{V_k \lambda_k}{2c} = m,$$

daher können wir schreiben $h/e = m$ oder

$$\underline{e\,m = h\ \mathrm{Erg\,sec.}} \qquad (8)$$

Das heißt aber nichts anderes als: das Plancksche Wirkungsquantum ist das Produkt der elektrischen und der magnetischen Elementarladungen (bzw. Massen).

Mit

$$e = \frac{c[10^{-19}]}{2\pi V_k}^{*}, \quad V_k = 1 \text{ elst. Einh.} = 300 \cdot 10^8 \text{ el. magn. Einh.}$$

gesetzt, erhält man nach (8), wenn die numerischen Werte von e und m aus beiden Systemen eingesetzt werden:

$$h = 653{,}8163 \cdot 10^{-29} \text{ Erg sec.}$$

II. Teil. Die Einführung der Gleichung (8) in andere bekannte Gleichungen erweist sich sofort als fruchtbar.

Setzt man in die Gleichung (18) a. a. O.*

$$\frac{4\pi h}{\lambda_k} = [10^{-19}] \text{ Erg cm}^{-1} \text{ sec} \tag{9}$$

nach (8) für $h = em$ und nach (7) $\lambda_k = 2mc/V_k$ ein, so geht die Gleichung (9) über in

$$\frac{2\pi e V_k}{c} = [10^{-19}] \text{ cm g sec}^{-1}$$

und mit

$$V_k = 1 \text{ CGS elst. Einh.} = 3 \cdot 10^{10} \text{ el. magn. Einh.}$$

erhält man

$$\left.\begin{aligned} 2\pi e \varphi_{e\,p_k} &= c \cdot [10^{-19}] \text{ elst. Einh.} \\ 2\pi e \varphi_{m\,p_k} &= [10^{-19}] \text{ el. magn. Einh.} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

in Übereinstimmung mit (19) a. a. O.*. Die Ladung e ergibt sich nach der Gleichung (10):

$$\left.\begin{aligned} e &= \frac{c \cdot [10^{-19}]}{2\pi \varphi_{e\,p_k}} = 4{,}774647 \cdot 10^{-10} \text{ elst. Einh.} \\ e &= \frac{[10^{-19}]}{2\pi \varphi_{m\,p_k}} = 1{,}591549 \cdot 10^{-20} \text{ el. magn. Einh.} \end{aligned}\right\} \tag{10a}$$

Wir setzen im folgenden, wie das früher geschehen ist*:

$$2\pi e = e_0.$$

Setzt man in die Gleichung (1) nach (8) $h/e = m$, dann geht die Gleichung über in

$$V_k = 2 m v_k; \quad = 1 \text{ elst. Einh.}; \quad = 300 \cdot 10^8 \text{ el. magn. Einh.}$$

Multipliziert man diese Gleichung mit (10), so lautet dieselbe

$$\left.\begin{aligned} \text{a)} \quad e_0 V_k &= 2 m v_k c \cdot [10^{-19}] \cdot \varphi_{e\,p_k}^{-1} \text{ elst. Einh.} \\ \text{b)} \quad e_0 V_k &= 2 m v_k [10^{-19}] \cdot \varphi_{m\,p_k}^{-1} \text{ el. magn. Einh.} \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

---

* ZS. f. Phys. **53**, 154, 1929.

In beiden Systemen ist

$$e_0 V_k = 3 \cdot 10^{-9} \text{ Erg.}$$

Wir bringen nun in (11a) $\nu_k \cdot c \cdot [10^{-19}]\, \varphi_{e\,p_k}^{-1}$ auf eine Seite und schreiben:

$$\nu_k \cdot c \cdot [10^{-19}] \cdot \varphi_{e\,p_k}^{-1} = \frac{e_0 V_k}{2m} \text{ Erg sec}^{-1}\, \varphi_{e\,p_k}^{-1}. \tag{12a}$$

Mit $\nu_k = c/\lambda_k = 3{,}651368 \cdot 10^{16}$ oder $m = 1{,}36935 \cdot 10^{-17}$ ergibt sich beiderseits der numerische Wert:

$$1{,}09541 \cdot 10^{8} \text{ Erg sec}^{-1}\, \varphi_{e\,p_k}^{-1}. \tag{12a'}$$

10^{-3} dieses Wertes kommt der Rydbergschen Konstante numerisch auffallend nahe. Wir werden darauf zurückkommen.

Ebenso bringen wir in (11b) $2\,\nu_k \cdot [10^{-19}]$ auf eine Seite und erhalten:

$$2\,\nu_k \cdot [10^{-19}] = \frac{e_0 V_k}{m} \cdot \varphi_{m\,p_k} \tag{12b}$$

und mit $m = 41{,}08 \cdot 10^{-8}$ el. magn. Einh., ν_k wie vorstehend angegeben, ergibt sich der numerische Wert

$$2\,\nu_k \cdot [10^{-19}] = 7{,}30274 \cdot 10^{-3} \text{ Dyn}, \tag{12b'}$$

oder nach

$$\frac{e_0 V_k}{m} \cdot \varphi_{m\,p_k} = 7{,}3028 \cdot 10^{-3} \text{ Dyn}.$$

Die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante wird ohne Dimension* angegeben zu

$$\alpha_F = \frac{2\pi e^2}{hc} = \frac{2\pi e \cdot e}{emc} = \frac{e_0}{mc} \tag{13}$$

und dem numerischen Wert $\alpha_F = (7{,}295 \pm 0{,}005) \cdot 10^{-3}$. Dieser Wert stimmt numerisch mit dem aus unserer Gleichung (12b') vollkommen überein, so daß man (12b) und (13) gleich setzen kann; man erhält dann, wenn man in (12b') nach (10) für $[10^{-19}]\,\text{Dyn}^{-1} = e_0 \cdot \varphi_{m\,p_k}^{-1}$ setzt,

$$2\,\nu_k \cdot e_0 \cdot \varphi_{m\,p_k}^{-1} = \frac{e_0}{mc} \text{ el. magn. Einh.}$$

Diese Gleichung hat links die Dimension [1], aber rechts die Dimension einer Dielektrizitätskonstante, so daß, um die Gleichung homogen zu erhalten, geschrieben werden muß:

$$2\,\nu_k\, e_0\, \varphi_{m\,p_k}^{-1} = \frac{e_0}{mc\varepsilon} = \frac{\alpha_F}{\varepsilon}.$$

---

* A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 1922, S. 640.

Somit wird $$2\,\nu_k \cdot e_0 \cdot \varphi_{m\,p_k}^{-1} \cdot \varepsilon = \alpha_F \qquad (13a)$$

die Gleichung für die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante bezogen auf die Energiegleichung beim Miniumpotential. Die Gleichung (13a) hat die Dimension einer Dielektrizitätskonstante. Der Wert von α_F müßte sich also ändern für Gase mit verschiedenen Dielektrizitätskonstanten. Eine solche Änderung ist bekannt für die Rydbergkonstante, die für R_∞, R_{Helium}, R_{H} und R_{Neon} nachgewiesen andere Werte annimmt. Es liegt nun der Gedanke nahe, daß die Änderungen der Rydbergschen Konstante bei verschiedenen Gasen ebenfalls durch dielektrische Zustände verursacht werden. Multipliziert man die linke Seite der Gleichung (12a) mit der Dielektrizitätskonstante, so wird, da diese elektrostatisch die Dimension [1] hat, an der Dimension der Gleichung weiter nichts geändert. Wir setzen daher nach (12a):

$$\nu_k \cdot c \cdot [10^{-19}] \cdot \varepsilon\,\text{Erg}^{-1}\,\text{sec}\,\text{cm}^{-1} = R\,\text{cm}^{-1}. \qquad (14)$$

Dieser ziemlich komplizierte Ausdruck links wird nötig, weil die Rydbergsche Konstante in cm^{-1} ausgedrückt wird.

Setzt man $R_\infty = 109737$ und bildet nach (14) den Quotienten

$$\frac{R_\infty\,\text{Erg}}{\nu_k\,c\,[10^{-19}]\,\text{sec}} = \varepsilon_0,$$

so wird $\varepsilon_0 = 1{,}0017892 \cdot 10^{-3}$. Bezeichnen wir ferner den numerischen Wert von (12a') mit R_0, so wird

$$R_\infty = R_0 \cdot \varepsilon_0.$$

Wir nehmen nun an, es verhalte sich

$$R_{\infty\,(\text{Luft})} : R_{\text{Helium}} = \varepsilon_{\text{Luft}} : \varepsilon_{\text{Helium}}\,, \qquad (15)$$

wonach

$$R_{\text{Helium}} = R_\infty \frac{\varepsilon_{\text{Helium}}}{\varepsilon_{\text{Luft}}} \qquad (16)$$

wird.

Setzt man die Dielektrizitätskonstante* für Luft $= 1{,}00059$, für Helium $= 1{,}00007$, so berechnet sich nach (16)

$$R_{\text{Helium}} = \frac{109737 \cdot 1{,}00007}{1{,}00059} = 109679{,}9.$$

Angegeben wird $R_{\text{Helium}} = 109722$ und $= 109677{,}9$**, also mit einer Differenz von 44, demgegenüber sich der nach (15) berechnete Wert dem letzteren der beiden Werte auf eine Differenz von $+2$ nähert.

Die Gleichung (14) ist physikalisch von größerem Interesse, als sie praktisch von Bedeutung ist, denn für die Berechnung von R nach (15)

* Nach Fr. Kohlrausch, Prakt. Phys., Tabelle 12.

** Tabellen Roth-Scheel, S. 27 und 46.

sind die Dielektrizitätskonstanten für Gase zu wenig empfindlich. Sollte sich dagegen die Gleichung bestätigen, so ließe sich wahrscheinlich mit größerer Genauigkeit als mit den bisherigen Mitteln die Dielektrizitätskonstante aus den Rydbergschen Konstanten für verschiedene Gase bestimmen. Die weitere Nachprüfung der hier aufgeworfenen Frage muß dem Atomphysiker überlassen bleiben.

Daß die Änderung der Feinstrukturkonstante durch die Dielektrizitätskonstante [Gleichung (13)] nicht beobachtet worden ist, mag daher rühren, daß die Änderung für Gase innerhalb der Beobachtungsunsicherheit liegt. Setzt man $\alpha_{F\,\text{Luft}} = 7{,}30274 \cdot 10^{-3}$, so würde mit den angegebenen Dielektrizitätskonstanten für Luft und Helium sich der Wert von $\alpha_{F\,\text{Helium}} = 7{,}2980 \cdot 10^{-3}$ ergeben, also mit einer Differenz von $\Delta = -0{,}00474 \cdot 10^{-3}$, demgegenüber die Konstante $\alpha_F = (7{,}295 \pm 0{,}005) \cdot 10^{-3}$ angegeben wird. Daß ferner die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante $\alpha_F = 2\pi e^2/hc$ ohne Dimension angegeben wird, kommt daher, daß Sommerfeld der Berechnung derselben den Wert $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$, also die elektrostatische Einheit zugrunde legt*, während unsere Gleichung (11b) die Einsetzung der elektromagnetischen Einheit fordert. Dadurch erhält die Feinstrukturkonstante die Dimension einer Dielektrizitätskonstante.

Die Struktur der Balmerserie erhält man durch

$$\Delta \nu_H = \frac{c\,[10^{-19}]}{\lambda_K\, 10^{-2}}\ \text{Erg}^{-1} \tag{17}$$

oder auch durch

$$\Delta \nu_H = \nu_K \cdot 10^{-17}\ \text{cm}^{-1}\ \text{sec} = 0{,}36513\ \text{cm}^{-1}. \tag{18}$$

III. Teil. Die Gleichung (8) im ersten Teil dieser Mitteilung läßt zufolge der Gleichung (10) im zweiten Teil drei Lösungen zu. Nimmt man an, die elektrische Ladung ändere sich von e nach $2\pi e$, so muß sich die magnetische Ladung von m nach $m/2\pi$ ändern, damit das Produkt $em = h = \text{const}$ bestehen bleibt. Wir nehmen aber der Symmetrie wegen noch einen dritten Fall, nämlich die Änderung von e nach $e/2\pi$ und von m nach $2\pi m$ als möglich an und erhalten dann:

$$\left.\begin{aligned} 2\pi e \cdot \frac{m}{2\pi} &= h = \text{const}, \\ e \cdot m &= h = \text{const}, \\ \frac{e}{2\pi} \cdot 2\pi m &= h = \text{const}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

* A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. S. 588. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1922.

Es sei daran erinnert, daß m die magnetische Masse oder Ladung bedeutet, mit der Dimension $[l^{1/2}m^{1/2}]$ elst. Einh. und $[l^{3/2}m^{1/2}t^{-1}]$ el. magn. Einh. deren numerische Einheiten in (7a) im ersten Teil angegeben sind. Daraus erhält man die Werte von

$$\frac{m}{2\pi}\begin{cases} = 0{,}217939 \cdot 10^{-17} \sec \varphi_{e\,p_k} \text{ elst. Einh.} \\ = 6{,}53817 \cdot 10^{-8} \text{ cm } \varphi_{m\,p_k} \text{ el. magn. Einh.} \end{cases} \tag{20}$$

$$2\pi m\begin{cases} = 8{,}603872 \cdot 10^{-17} \sec \varphi_{e\,p_k} \text{ elst. Einh.} \\ = 2{,}5811617 \cdot 10^{-6} \text{ cm } \varphi_{m\,p_k} \text{ el. magn. Einh.} \end{cases} \tag{20a}$$

Nach (19) können wir nun folgende sechs Gleichungen anschreiben, die dann die Grenzzustände der elektrischen und magnetischen Wechselwirkung der Ladung in bezug auf $h = \text{const}$ darstellen:

$$\left.\begin{aligned} &\text{elst. Einh.;}\quad h = \text{const.} \\ &(1)\quad 2\pi e \cdot \frac{m}{2\pi} = h = 30 \cdot 10^{-10} \cdot 0{,}217939 \cdot 10^{-17} \\ &(2)\quad e \cdot m = h = 4{,}77465 \cdot 10^{-10} \cdot 1{,}36935 \cdot 10^{-17} \\ &(3)\quad \frac{e}{2\pi} \cdot 2\pi m = h = 0{,}759909 \cdot 10^{-10} \cdot 8{,}603872 \cdot 10^{-17} \\ &\text{el. magn. Einh.;}\quad h = \text{const.} \\ &(4)\quad 2\pi e \cdot \frac{m}{2\pi} = h = 10 \cdot 10^{-20} \cdot 0{,}653817 \cdot 10^{-7} \\ &(5)\quad e \cdot m = h = 1{,}591549 \cdot 10^{-20} \cdot 4{,}10805 \cdot 10^{-7} \\ &(6)\quad \frac{e}{2\pi} \cdot 2\pi m = h = 0{,}253303 \cdot 10^{-20} \cdot 25{,}811617 \cdot 10^{-7}. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Von diesen sechs Gleichungen sind die Zustände (2) und (5), die für das freie Elektron und die magnetische Ladung m gelten, in der Gleichung (8) im ersten Teil stillschweigend zum Ausdruck gekommen. Diese stellen somit die Konstante h auch dar, wenn die Ladung $e = \text{const}$ gesetzt würde. Nun hat aber eine früher durchgeführte Untersuchung* ergeben, daß die Raumdichte der Ladung sich darstellen läßt durch die Gleichung

$$2\pi\varrho = qN, \tag{22}$$

wo ϱ die Dichte der Ladung und N die Dichte der Träger, der aus (22) gebildete Quotient

$$\frac{\varrho}{N} = \frac{q}{2\pi}$$

daher die Ladung eines Trägers bedeutet. Setzt man die Ladung eines Trägers gleich e und die Ladung $q = e_0$, so ergibt sich

$$e_0 = 2\pi e.$$

* ZS. f. Phys. **55**, 778, 1929.

Diese Gleichung finden wir auch in der Gleichung (10) im zweiten Teil wieder. In der vorerwähnten, früheren Mitteilung wurde infolge dieser Gleichung die Frage: veränderliche Ladung oder veränderliche Masse? aufgeworfen und dahin beantwortet: „Solange nicht erklärt werden kann, worin sich Masse und elektrische Ladung unterscheiden, . . . läßt sich schwer behaupten, daß eine Änderung der einen ohne eine Änderung der anderen vor sich gehen könne."*

Die Gleichung (21), nach der das Produkt $h = \text{const}$, die magnetischen und elektrischen Ladungen oder Massen dagegen sich zwischen $1/2\pi$ und 2π wechselweise periodisch veränderlich darstellen, bringt diese Frage teilweise einer Lösung näher.

Nun muß aber doch wohl angenommen werden, daß die periodische Änderung zwischen $1/2\pi$ und 2π in der Gleichung (21) von (1) nach (2) nach (3), bzw. von (4) nach (5) nach (6) nicht sprunghaft, sondern stetig vor sich gehe, es daher unendlich viele Werte von e und m zwischen $1/2\pi$ und 2π gibt, deren Produkt gleich der Konstante h ist. Das läßt sich in folgendem Satz zusammenfassen:

Durch die Verkettung der elektrischen und der magnetischen Kräfte im Atomverband findet periodisch von $1/2\pi$ bis 2π eine kontinuierliche Wechselwirkung statt, zwischen der elektrischen und der magnetischen Ladung bzw. Masse e und m derart, daß das Produkt beider stets $= h =$ konstant ist.

Experimentell zugänglich sind die einzelnen Faktoren, wenigstens teilweise, wie z. B. im freien Elektron, nur bei den in der Gleichung (21) dargestellten Grenzzuständen. In dem konstanten Produkt h dagegen können alle Zustände von e und m durchweg zum Ausdruck kommen. Daher auch die große Bedeutung von h in der gesamten atomaren Physik. Nur dann, wenn e oder m für sich allein vorkommt, wird eine elektrische bzw. magnetische Ladung wahrnehmbar, im Atomverband dagegen, wo deren Produkt jeden Augenblick $= h$ ist, werden elektrische oder magnetische Kräfte nicht geäußert. Das erklärt den neutralen Zustand des Atoms bzw. Moleküls.

Die Gleichung (21) stellt gewissermaßen den Heisenbergschen Standpunkt dar.

Die kontinuierliche Änderung der Wechselwirkung zwischen $1/2\pi$ und 2π dagegen spricht mit aller Deutlichkeit für den verfeinerten Standpunkt Schrödingers, ohne die von Sommerfeld gefürchtete „Verschmierung" der Ladung annehmen zu müssen.

* ZS. f. Phys. **55**, 786, 1929.

Es geht somit aus der Energiegleichung für das Minimumpotential zwangläufig die in den Bestrebungen der Atomphysiker liegende Aufklärung hervor, und zwar im Sinne Heisenbergs, wonach die Spekulationen nicht über die beobachtbaren Tatsachen hinausgehen sollen, im Sinne Schrödingers, wonach aus den beobachtbaren Tatsachen sich in einfacher Weise die Kontinuität der Änderung ergibt.

Die Quantentheorie wird durch die Gleichung (21) in ein anderes Licht gerückt, das derselben eine ganz bestimmte Stellung in der Lehre von der Atomphysik anweist. Ihr infolge der Erkenntnis einer kontinuierlichen Änderung des Geschehens die Existenzberechtigung absprechen zu wollen, wäre falsch. Aufgabe der mathematischen Analyse ist es dagegen, an Hand des Schemas in der Gleichung (19) bzw. (21) das Atommodell zu konstruieren.

Bildet man den Quotienten aus den Gleichungen (8) und (11), so erhält man die Dimensionsgleichung Erg sec/Erg = sec oder numerisch:

$$\frac{h}{e_0 V_k} = \frac{658{,}8163 \cdot 10^{-29}}{3 \cdot 10^{-9}} = 2{,}17939 \cdot 10^{-18}\,\text{sec}$$

und somit, da sowohl h als $e_0 V_k$ elementare Konstanten sind, eine elementare Zeitkonstante

$$t_0 = 2{,}17939 \cdot 10^{-18}\,\text{sec}.$$

Dieser Wert ist übereinstimmend mit dem Werte von

$$\frac{m}{2\pi}\,\varphi_e^{-1}{}_{p_k} = 2{,}17939 \cdot 10^{-18}\,\text{sec}$$

in (20), woraus man erkennt, wie leicht man sich Täuschungen aussetzen kann, wenn die Dimensionen nicht sorgfältig mitgeführt werden. Das Wirkungsquantum h multipliziert mit der Zeitkonstante t_0^{-1} gibt folgende Form der Energiegleichung beim kritischen Druck:

$$e_0 V_k = h\, t_0^{-1}\,\text{Erg}. \tag{23}$$

Wir erhielten a. a. O.* die Gleichung

$$e_0 V_k = 4\pi h \nu_k.$$

Durch Gleichsetzung von (23) mit dieser Gleichung ergibt sich:

$$4\pi \nu_k = t_0^{-1},$$

und setzt man $2\pi \nu_k = \omega_k$, d. h. gleich der Kreisfrequenz, so wird $2\omega_k = t_0^{-1}$ und die Kreisfrequenz beim kritischen Druck

$$\omega_k = \frac{1}{2 t_0} = 229{,}42 \cdot 10^{15}\,\text{sec}^{-1}. \tag{24}$$

* ZS. f. Phys. **53**, 454, 1929.

Die Gleichung (21) erweist sich noch in einer anderen Beziehung als fruchtbar.

In der Darstellung des Funkenpotentials als Funktion des Druckes* haben wir die geheimnisvolle, dimensionslose Zahl $\lambda_{\ddot{u}}/\delta_{\ddot{u}} = h_{\ddot{u}} = 760 \cdot 10^{-7}$ erhalten. Wir haben darauf aufmerksam gemacht, daß $h_{\ddot{u}}$ (wofür wir in der Folge $p_{\ddot{u}}$ gesetzt haben), dessen numerischer Wert mit der Höhe der Quecksilbersäule in Millimeter bei Atmosphärendruck übereinstimmt, nicht den Druck, sondern das Verhältnis der Wellenlänge bei Atmosphärendruck zur kleinsten Schlagweite bedeute, bei der die Feldstärke homogen wird. Diese Schlagweite haben wir mit $\delta_{\ddot{u}}$ und die homogene Feldstärke mit $\mathfrak{E}_{\ddot{u}}$ bezeichnet (vgl. IV. Teil). Infolgedessen ließ sich die Gleichung $\lambda = p\delta_{\ddot{u}}$ bilden, die in der Darstellung der Funktion $\varphi(p \cdot \delta_{\ddot{u}}) = \varphi(\lambda)$ eine bedeutsame Rolle spielt. Das Rätselhafte an diesem Verhältnis löst sich nun durch die Gleichung (21/3), wo

$$\frac{e}{2\pi} = 759{,}9 \cdot 10^{-13}\ \text{cm}\ \varphi_{e\,p_k}$$

ist. Setzt man das gleich $\lambda_{\ddot{u}}/\delta_{\ddot{u}}$, so erhält man die Gleichung

$$\frac{\lambda_{\ddot{u}}}{\delta_{\ddot{u}}} = \frac{e \cdot 10^6}{2\pi}\ \text{cm}^{-1}\ \varphi^{-1}_{e\,p_k}. \tag{25}$$

Wir haben also gut daran getan, in der Gleichung (19) auch den dritten Fall als Möglichkeit vorzusehen, denn gerade dieser gibt Aufschluß über das Verhältnis $\lambda_{\ddot{u}}/\delta_{\ddot{u}} = 760 \cdot 10^{-7}$. Nun ist $\varphi_{e\,p_k} = V_k$, und setzt man das in die Gleichung (25) ein, so ergibt sich

$$\delta_{\ddot{u}} = 2\pi \frac{\lambda_{\ddot{u}} V_k}{e \cdot 10^6}\ \text{cm}. \tag{26}$$

Mit $\lambda_{\ddot{u}} = 304830 \cdot 10^{-8}$, $V_k = 1$ CGS, $e = 4{,}77465 \cdot 10^{-10}$ erhält man daraus in Übereinstimmung mit dem nach $V_{\ddot{u}}/\mathfrak{E}_{\ddot{u}} = \delta_{\ddot{u}}$ berechneten $\delta_{\ddot{u}} = 40{,}1$ cm.

Setzt man in die Gleichung (26) $\delta_{\ddot{u}} = V_{\ddot{u}}/\mathfrak{E}_{\ddot{u}}$ und $V_{\ddot{u}}/\lambda_{\ddot{u}} = \beta = V_k/2\lambda_k$, so erhält man die Gleichung für die homogene Feldstärke beim Druck 760 mm Hg:

$$\mathfrak{E}_{\ddot{u}} = \frac{e \cdot 10^6}{4\pi\lambda_k}\ \text{cm}^{-1}, \tag{27}$$

woraus sich mit

$$\lambda_k = 82{,}161 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}, \quad \mathfrak{E}_{\ddot{u}} = 46{,}2438\ \text{CGS cm}^{-1} = 13873{,}14\ \text{Volt cm}^{-1}$$

* ZS. f. Phys. **52**, 130, 1928.

ergibt. Bei der Darstellung des Funkenpotentials unter konstantem Atmosphärendruck als Funktion der Schlagweite haben wir $\mathfrak{E}_{\ddot{u}} = V_{\ddot{u}}/\delta_{\ddot{u}}$ $= 13875$ Volt cm^{-1} erhalten*. Die konstante Feldstärke $\mathfrak{E}_{\ddot{u}}$ ergibt sich daher sowohl für die Funktion $V_s = f(\delta, D)$, als für die Funktion $V_v = \varphi(p \cdot \delta_{\ddot{u}})$ in Übereinstimmung.

Infolge der Beziehungen, die durch die Gleichung (8) und näher durch (21) ausgedrückt werden, läßt sich jede Gleichung, die auf elektrische Ladung lautet, in eine solche für magnetische Ladung umformen. Der Faktor 2π kommt in den Gleichungen nach der Quantentheorie beinahe ebenso häufig vor, wie der Faktor h. Im Sinne der vorliegenden Mitteilung erhalten beide Faktoren ganz bestimmte Beziehungen zueinander. Die Berücksichtigung dieser Beziehungen ermöglicht schon in elementarer Anwendung derselben die Lösung von Fragen, die ohne die Kenntnis dieser Beziehungen nicht möglich gewesen ist. Daß z. B. in ein und derselben Gleichung (11) für die Energie $e_0 V_k$ die beiden Konstanten stecken, die für die Spektralanalyse heute unentbehrlich sind, die Rydbergsche Konstante und die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante, ist doch wohl mehr als ein bloßer Zufall. Vielmehr liegt darin ein Hinweis, daß sich über den eingeschlagenen Weg tiefer in den Atommechanismus eindringen läßt. Haben schon die früheren Mitteilungen Ergebnisse gezeigt, die die Aufmerksamkeit der Atomphysiker auf sich lenken mußten, so wird das durch die vorliegenden Ergebnisse noch weit mehr der Fall sein.

IV. Teil. In bezug auf unsere Ausgangsgleichung (1) dürfte das Folgende noch von Interesse sein.

Die Gleichung (1) gilt für den kritischen Druck** p_k, d. h. für den Druck, bei dem

$$V_v = \frac{h\nu}{e}\left[1 + \left(\frac{\nu_k}{\nu}\right)^2\right]$$

ein Minimum wird.

Die Gleichung läßt sich mit $\nu = c/\lambda$ auch schreiben***:

$$V_v = \frac{V_k}{2}\left(\frac{\lambda_k}{\lambda} + \frac{\lambda}{\lambda_k}\right). \tag{28}$$

---

* Ann. d. Phys. **82**, 280, 1927.

** Streng genommen ist p nicht der Druck, sondern das Verhältnis $\lambda_{\ddot{u}} : \delta_{\ddot{u}}$ (vgl. S. 581). Nur weil dieses gleich dem Verhältnis der Höhe der Quecksilbersäule zum Druck ist, können wir $\lambda/\delta_{\ddot{u}} = p$ setzen und sprechen kurz vom Druck p.

*** ZS. f. Phys. **55**, 784, 1929.

Wir erhielten* $\lambda = p\delta_{\ddot{u}}$; setzt man das in (28) ein, so hebt sich $\delta_{\ddot{u}}$ im Zähler und Nenner und der Ausdruck lautet dann:

$$V_v = \frac{V_k}{2}\left(\frac{p_k}{p} + \frac{p}{p_k}\right). \tag{29}$$

Während nun aber die kritische Wellenlänge λ_k eine Konstante ist, ändert sich der kritische Druck p_k mit dem Elektrodenabstand

$$\delta_{\ddot{u}} = r\,D + \delta_{\ddot{u}\,0}. \tag{30}$$

Mit $\delta_{\ddot{u}}$ bezeichneten wir den kleinsten Elektrodenabstand (Schlagweite) für den funktionellen Elektrodendurchmesser D**, bei dem die Feldstärke homogen wird. Diese Feldstärke haben wir mit $\mathfrak{E}_{\ddot{u}}$ bezeichnet und aus der Gleichung*** $\mathfrak{E}_{\ddot{u}}/p_{\ddot{u}} = V_{\ddot{u}}/p_{\ddot{u}}\delta_{\ddot{u}}$ die Gleichung

$$eV_+ = h\frac{\nu_k^2}{\nu}$$

abgeleitet****. Durch Addition dieser Gleichung mit der bekannten Einsteinschen Gleichung

$$eV_- = h\nu$$

erhielten wir dann die eingangs dieser Mitteilung angegebene Gleichung†

$$eV_v = e(V_- + V_+) = h\nu\left[1 + \left(\frac{\nu_k}{\nu}\right)^2\right],$$

aus der, indem $\nu = \nu_k$ gesetzt wird, die Gleichung (1) für den kritischen Druck p_k bzw. für das Minimumpotential erhalten wird.

Mit zunehmendem Durchmesser der funktionellen Elektroden nimmt daher auch der Abstand $\delta_{\ddot{u}}$ zu, bei dem das Feld homogen wird, so daß der kritische Druck p_k, bei dem das Minimumpotential herrscht, entsprechend abnehmen muß, damit die Gleichung $p_k \cdot \delta_{\ddot{u}} = \lambda_k = \text{const}$ erfüllt wird.

Für Elektrodenabstände von kosmischer Größenordnung (wenn man schlechthin die Fixsterne und Planeten als Elektroden bezeichnet) müßte nach (30) — wenn eine so weitgehende Extrapolation erlaubt ist — der kritische Druck p_k und der im kosmischen Raum herrschende Druck p von gleicher Größe sein. Dann wäre also

$$p_{k\,0} = p_0,$$

wo p_0 den Druck im kosmischen Raum bedeutet.

---

* ZS. f. Phys. **52**, 134, 1928.

** Ebenda S. 136, 1928.

*** Ebenda S. 126, 746 (wo wir S. 130 $h_{\ddot{u}} = p_{\ddot{u}}$ mm Hg erhalten haben).

**** Ebenda S. 890, 1929.

† Über die Beziehung dieser Gleichung zu der Gleichung $e_0 V_k = 4\pi h\nu_k$ ist in ZS. f. Phys. **55**, 782—783, 1929 eine Erklärung abgegeben.

Wenn das zutrifft, so ist nach (29) das Potential im kosmischen Raum $V_v = V_k$, so daß die aus der Gleichung (1) sich ergebenden Beziehungen, soweit solche dahingehend in Betracht kommen, auch für den Weltraum gelten.

Dann müßte λ_k die Wellenlänge, ν_k die Frequenz und $V_k = V_{k-} + V_{k+}$ das Potential des kosmischen Raumes sein.

Basel, April 1930.

Berichtigung

zu meiner Arbeit: „Durch Johnsen-Rahbekschen Effekt erzeugte Schwingungen an Quecksilbertropfen“ *. Von Marin Katalinić in Zagreb.

In der Abb. b der Fig. 8 der genannten Arbeit sind die verdoppelten Wellenzüge (die unteren Teile des zweiten und dritten Wellenzuges) fälschlich schwarz wiedergegeben, anstatt hell zu erscheinen. Die Abbildung wird hier richtig wiedergegeben.

Zagreb, Physikalisches Institut der Universität.

---

* ZS. f. Phys. **60**, 795, 1930.

Über die Feldverteilung in hochisolierenden und schwach leitenden Transformatorenölen bei hoher Gleichspannung.

Von **H. Schaefer** in Frankfurt a. M.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. April 1930.)

Es wird eine ballistische Kompensationsmethode beschrieben, die mit einer Sonde die Feldverteilung bei Gleichspannung in dielektrischen Flüssigkeiten zu messen gestattet. Die Anwendung der Methode auf Transformatorenöl, dessen Leitfähigkeit durch Zusätze verändert wird, ergibt für hochisolierendes Öl eine Abweichung vom geometrischen Feldverlauf. Einige Möglichkeiten der Erklärung werden besprochen.

Die Ausbildung von Raumladungen in elektrodennahen Schichten ist für feste Dielektrika schon lange nachgewiesen. Bei festen Stoffen ist dies auch eher zu erwarten im Gegensatz zu Flüssigkeiten, da bei ersteren die Ionen sehr viel weniger beweglicher sind und somit eine Ionenverarmung sehr viel leichter eintreten kann. In Flüssigkeiten wird man um so eher erwarten können, dasselbe Phänomen anzutreffen, je geringer die Leitfähigkeit, d. h. je kleiner die Zahl der vorhandenen Ionen ist. Das bestätigen die Messungen von Coehn und Schnurmann (2). Diese Autoren benutzten zur Schaffung der hohen erforderlichen Feldstärke die Methode der Punktelektrode, das ist eine Elektrode, die der Flüssigkeit nur einen Bruchteil eines zehntel Quadratmillimeters an wirksamer Oberfläche bietet, so daß der gesamte Widerstand des Flüssigkeitsweges in einer sehr dünnen elektrodennahen Schicht liegt, an der somit die volle Elektrodenspannung herrscht, so daß es zur Ausbildung außerordentlicher Feldstärken kommt. Die Methode hat den Vorteil, daß man mit kleinen Betriebsspannungen sehr hohe Feldstärken erzeugen kann. Eine Ausmessung des Feldverlaufs im einzelnen ist dabei jedoch nicht möglich. Von prinzipieller Bedeutung ist weiterhin die Tatsache, daß man mit der Punktelektrode stets inhomogene Felder erhält, so daß es also im kritischen Raum, in dem sich die Raumladung ausbildet, zu einer Ionenbeschleunigung kommt. Dies, die Ionenbeschleunigung, ist die conditio sine qua non für das Auftreten der Raumladung. In einem homogenen Felde gleicher Feldstärke wird eine Raumladung nicht zustande kommen können, da hier ja das Hittorfsche Schema der Ionenwanderung gelten muß. Im Gegensatz dazu sind die oben erwähnten Raumladungen in festen Dielektriken in homogenen Feldern festgestellt worden. Bei dieser Sachlage erscheint es besonders interessant,

das Verhalten flüssiger Dielektrika zu studieren, die ja mit den Elektrolytlösungen einerseits wie auch mit den festen Dielektriken andererseits Ähnlichkeiten aufweisen.

Es sei zunächst die zur Messung des Feldverlaufs benutzte Apparatur beschrieben. Angewandt wurde die Sondenmethode. Zwischen zwei planparallelen Platten hinreichender Ausdehnung, so daß in der Mitte eine breite Zone ohne Randstörung garantiert ist, wird mittels einer dritten verschiebbaren planparallelen Platte, der Sonde, der Feldverlauf ausgemessen. Die Apparatur zeigt Fig. 1. Zwei sorgfältig plangemachte Stahlplatten PP von 17×20 cm Fläche sind mittels sehr kräftiger Messingstangen in 3 cm Abstand parallel zueinander an einer Pertinaxplatte T befestigt. Die Platten sind außerdem, um den Abstand von 3 cm genau einzuhalten, an den vier Ecken nochmals durch (in der Figur nicht gezeichnete) Hartgummistege distanziert. Die Trägerplatte T hat in der Mitte eine rechteckige Öffnung, in der ein Messingbolzen in Schienen senkrecht zur Plattenebene (in der Figur von links nach rechts) verschiebbar ist. Die Verschiebung wird vorgenommen durch eine an der Platte T befestigte Schraubenstange M, die in ein Gewinderohr G, das mit dem Messingbolzen fest verbunden ist, eingreift. Die Stellung des Bolzens ist an einer Millimeterskale mit Nonius auf 0,1 mm genau abzulesen. Der Messingbolzen trägt in einer Bohrung das Messingrohr R, in welchem durch Bernsteine B hochisoliert eine Messingstange angebracht ist, die am unteren Ende die Sonde S trägt. Das untere Ende des Rohres R, das bis dicht auf den Ölspiegel hinabreicht, hat sorgfältig abgerundete Kanten zur Vermeidung jeglichen Sprühens bei höheren Spannungen. Die Sonde S war auswechselbar. Es wurde der Einfluß verschiedener Sondenformen studiert. Die endgültig benutzte Form war eine Stahlplatte von $7 \times 8\,\mathrm{cm}^2$ Fläche und 0,25 mm Stärke, die mit einem Netz von Bohrungen versehen war, um einen Flüssigkeits- und Ionenaustausch durch die Sonde hindurch zu ermöglichen.

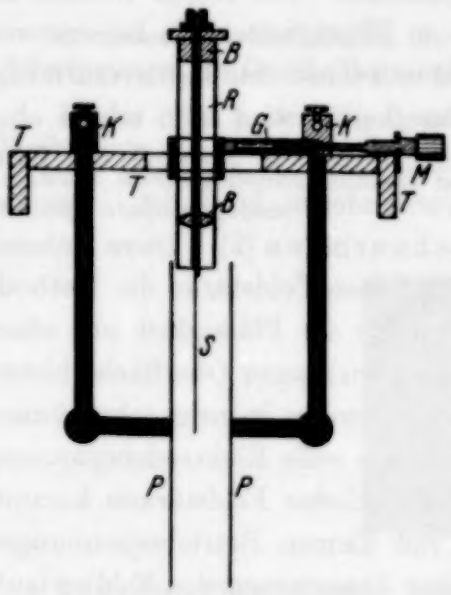


Fig. 1.

Nach Vorversuchen mit der direkten statischen Methode und einer elektrometrischen Kompensationsmethode wurden die endgültigen Messungen

nach einer ballistischen Kompensationsmethode durchgeführt nach Fig. 2. Es befindet sich hier die Sonde hochisoliert, durch einen Schalter von der Zuleitung zum Galvanometer getrennt, vollkommen frei im Öl und kann sich also unbeeinflußt auf das Potential ihrer Äquipotentialfläche einstellen. Es wird dann die Hilfsspannung 2 der zu messenden der Sonde etwa gleich gemacht und der Schalter S zum Galvanometer für einen kurzen Augenblick geschlossen („angetippt"). Größe und Richtung des ballistischen Ausschlages gestatten dann einen Rückschluß auf die Sondenspannung. Es hat diese Methode den großen prinzipiellen Vorteil, daß die Sonde während der Einstellung auf das Potential des Öles mit keinem Meßgerät verbunden ist und somit jede störende Einwirkung von außen ausgeschlossen ist.

Die Durchführung der Messung nach dieser Methode bereitet noch außerordentliche Schwierigkeiten, deren wesentlichste hier nur kurz an-

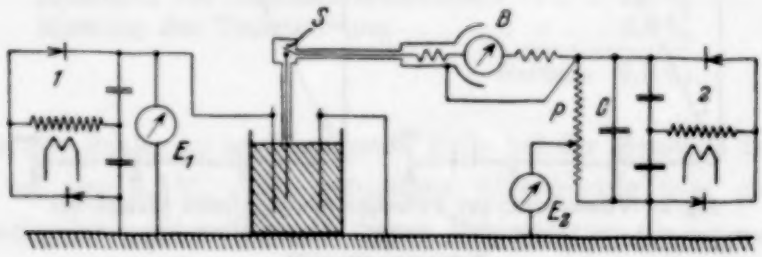


Fig. 2.

gedeutet seien. Durch die Zuleitung von der Sonde zum Galvanometer fließt bei höheren Spannungen ein beträchtlicher Fehlerstrom durch die Luft ab, der die Messung unmöglich macht. Um ihn zu beseitigen, mußte die gesamte Zuleitung zum Galvanometer einschließlich des Sondenträgers hochisoliert (Bernstein) von einem Metallschutz umgeben werden, dem eine Spannung erteilt wurde, die der der Sonde etwa gleich war. Es hat dies gleichzeitig den weiteren Vorteil, daß die Bernsteinisolation, welche die Sonde trägt, nur mit einigen Volt beansprucht ist. Ein weiterer Nachteil der Meßanordnung ist der, daß das hochempfindliche Galvanometer sich auf der Hochspannungsseite der Hilfsspannung befindet und also hochisoliert gegen Erde aufgestellt werden muß. Außerdem muß der Taster, der die Dämpfung einschaltet, um das Instrument anzuhalten, hochisoliert betätigt werden. Es bedurfte sehr langwieriger Vorarbeiten, bis die Aufnahme brauchbarer reproduzierbarer Meßreihen gelang.

Die Messungen wurden ausgeführt an Transformatorölen verschiedener Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit wurde variiert durch Zusetzen von öllöslichen Metallverbindungen oder Leinöl (Einzelheiten s. Frankfurter

Dissertation des Verfassers). Von den Meßergebnissen seien vier charakteristische Kurven herausgegriffen: Fig. 3 und 4. Es ergibt sich für reines hochisolierendes Öl eine geringe Abweichung vom geradlinigen Verlauf, die

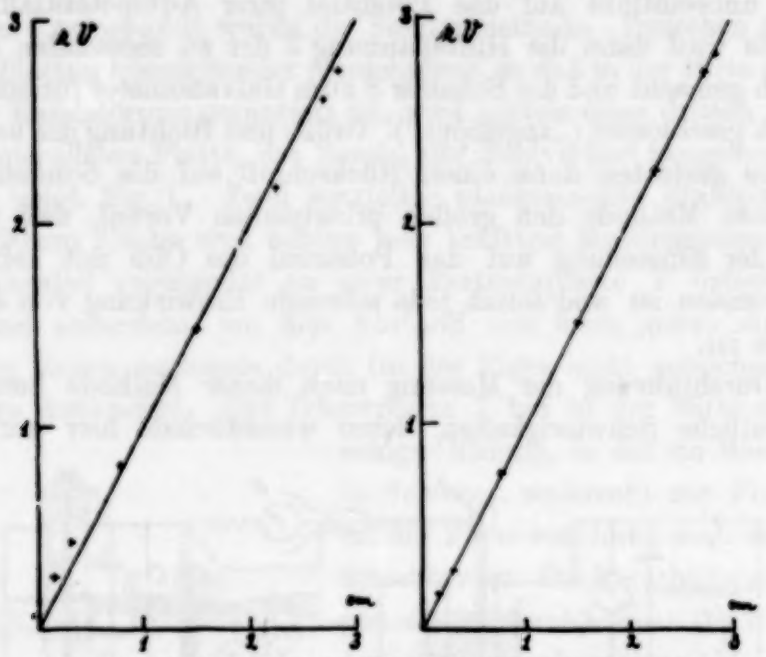


Fig. 3. Potentialverlauf zwischen planparallelen Platten bei hochisolierendem ($1{,}2 \cdot 10^{12}$ Ohm/cm³) und schwach leitendem ($7{,}5 \cdot 10^{10}$ Ohm/cm³) Transformatorenöl.

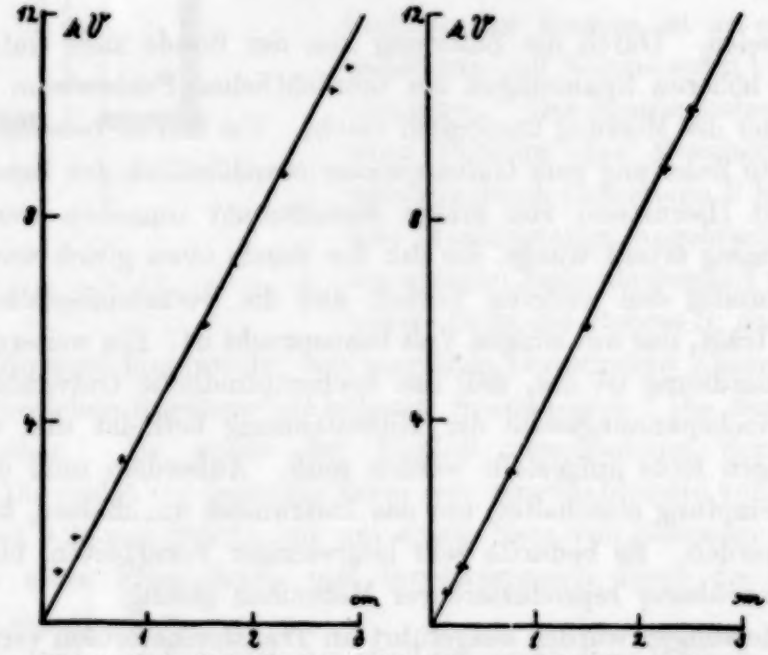


Fig. 4. Potentialverlauf zwischen planparallelen Platten bei hochisolierendem ($1{,}2 \cdot 10^{12}$ Ohm/cm³) und schwach leitendem ($7{,}5 \cdot 10^{10}$ Ohm/cm³) Transformatorenöl.

aber mit steigender Feldstärke nicht zunimmt, während für leitfähiges Öl das Feld linear ist.

Hinsichtlich der Meßgenauigkeit ist folgendes zu sagen: Während der Aufnahme einer Kurve muß die an den Endelektroden liegende Spannung dauernd genau die gleiche bleiben. Es gelingt leicht mit einem normalen Hochspannungsvoltmeter, dies bis auf unter 2% durchzuführen. Weitere Fehler ergeben sich aus der Messung der Hilfsspannung. Diese wurde mit einem Meßspannungsteiler gemessen, der eine Einhaltung des Teilungsverhältnisses auf unter 1,5% garantierte (7). Eine letzte Fehlerquelle liegt bei der Messung der Teilspannung am abgegriffenen Teil des Spannungsteilers. Diese Spannung ließ sich im vorliegenden Falle mit einem Multizellularinstrument bis auf unter 3% genau messen. Insgesamt ergibt sich also:

Konstanz der Hauptspannung	2,0%
Konstanz des Teilungsverhältnisses . . .	1,5%
Messung der Teilspannung	3,0%
Summe	6,5%

Der größte Fehler im ungünstigsten Falle bei der Messung der Sondenspannung ist also 6,5%. Die gefundene Abweichung vom geradlinigen Verlauf liegt aber weit außerhalb dieses Fehlers.

Die praktische Konsequenz, die sich aus den Messungen ergibt, ist die, daß in einem den geometrischen Bedingungen nach homogenen Felde in Öl die Ermittlung der Feldstärke durch einfache Quotientbildung: Elektrodenspannung/Elektrodenabstand unzulässig ist, da an den Elektroden eine Erhöhung der Feldstärke eintritt.

Schließlich bleibt noch die Aufgabe, eine mutmaßliche Deutung des Phänomens zu geben. Gegen die Annahme, daß es sich um die Ausbildung von Raumladungen infolge verschiedener Beweglichkeit der Ionen verschiedenen Vorzeichens handelt, ist das bereits angeführte Bedenken geltend zu machen, daß Raumladungen auf diese Art nur entstehen können, wenn beträchtliche Ionenbeschleunigungen vorliegen. Das ist aber bei dem vorliegenden Versuch zwischen planparallelen Platten nicht der Fall. Die geringe Abweichung vom geradlinigen Verlauf kommt quantitativ hierfür nicht in Frage. Sie könnte sich ja auch erst im Anschluß an Ionenbeschleunigungen ausbilden, während die geometrische Anordnung zunächst ein homogenes Feld ergibt. Weiterhin spricht gegen diese Auffassung die Tatsache, daß aus den Messungen nicht auf eine Zunahme der Abweichung mit steigender Feldstärke geschlossen werden kann.

Weiterhin könnte man zur Erklärung an folgendes denken: Bei der Elektrolyse von Lösungen bilden sich in der Nähe der Elektroden Konzentrationsänderungen aus. Es ergibt sich das aus dem Hittorfschen Schema der Ionenwanderung. Eine solche Konzentrationsänderung bedeutet auch eine Widerstandsänderung, so daß also in einer Lösung, die eine Zeitlang elektrolysiert worden ist, die Widerstände der einzelnen elektrodenparallelen Schichten nicht mehr überall längs der ganzen Strombahn gleich sind. Eine angelegte Spannung wird sich dementsprechend auch nicht mehr gleichmäßig auf den Elektrodenabstand verteilen. Die Entscheidung, ob dies die Ursache der beobachteten Abweichung ist, scheitert daran, daß über die Art und chemische Natur der Stromträger in Öl noch völlige Unklarheit herrscht: Doch ist die Ausbildung solch bedeutender Konzentrationsänderungen zunächst unwahrscheinlich.

Schließlich sei noch eine letzte vielleicht wahrscheinlichste Möglichkeit der Erklärung angedeutet: Hochisolierende dielektrische Flüssigkeiten gleichen in vieler Hinsicht den Gasen. Darauf ist schon früh hingewiesen worden (1), (3), (4).

Nun ist zwar die Leitfähigkeit des vorliegend untersuchten Stoffes relativ groß im Vergleich zu den Leitwerten der Substanzen, mit denen die eben angezogenen Autoren gearbeitet haben. Die Ähnlichkeit der vorliegenden Kurven mit den entsprechenden in Gasen ist jedoch auffällig.

Bringt man einen Plattenkondensator in ein Gas unter Normalbedingungen, in dem eine in allen Volumenelementen gleiche Ionisation herrscht, so verteilt sich eine angelegte Spannung nicht gleichmäßig auf den Zwischenraum, sondern es ist das Gefälle in der Nähe der Elektroden stärker als in der Mitte. Die gebildeten Ionen setzten sich sofort nach ihrer Entstehung in Richtung auf die Elektrode entgegengesetzten Vorzeichens hin in Bewegung. Das ergibt in unmittelbarer Nähe jeder Elektrode einen Mangel an Ionen gleichen Vorzeichens, während in mittleren Zonen die Zahl der Ionen beiderlei Vorzeichens gleich ist (8). Aus diesen Verhältnissen resultiert eine Potentialkurve, deren Verlauf mit den vorliegenden übereinstimmt. Einer endgültigen Klärung der Frage steht die große Schwierigkeit entgegen, daß über die chemische Natur der Ionen in Öl noch kaum etwas bekannt ist. Möglicherweise handelt es sich überhaupt zum überwiegenden Teil nur um Leitung infolge von Verunreinigungen undefinierter Art (vgl. die Stromspannungskurven Nikuradses (6) an extrem gereinigten Mineralölen). In diesem Falle wäre die Erscheinung in Parallele zu setzen mit der von Joffé (5) untersuchten „Verunreinigungsleitung" in Quarz, wo sich eine der vorliegenden genau entsprechende Potentialkurve ergibt.

Übrigens scheint das in Rede stehende Phänomen nicht eindeutig mit dem spezifischen Widerstand parallel zu gehen, wie sich aus Untersuchungen an einem sehr dünnflüssigen dunklen Öl ergibt, das eine deutlich geringere Abweichung vom geradlinigen Verlauf zeigte.

Jedenfalls erscheint durch die vorliegende Untersuchung das eine sichergestellt, daß in hochisolierenden Ölen in der Nähe der Elektroden Abweichungen vom geometrischen Feldverlauf eintreten können, die eine erhöhte Durchbruchsgefahr bedeuten. Diese Feldverzerrung läßt sich vermeiden durch Anwendung hinreichend leitfähiger Öle.

Literatur.

1) H. J. van der Bijl, Das Verhalten ionisierter flüssiger Dielektrika beim Durchgang elektrischer Ströme. Ann. d. Phys. **39**, 170, 1912.

2) A. Coehn und R. Schnurmann, Freie Raumladungen in Elektrolyten. ZS. f. Phys. **46**, 354, 1928.

3) J. Fassbinder, Die Leitung des elektrischen Stromes in Äthyläther. Ann. d. Phys. **48**, 449, 1915.

4) G. Jaffé, Über einen Fall von elektrolytischem Sättigungsstrom. Ann. d. Phys. **36**, 25, 1911.

5) A. Joffé, Elektrizitätsdurchgang durch Kristalle. Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.

6) A. Nikuradse, Elektrizitätsdurchgang und Entladung in dielektrischen Flüssigkeiten. Phys. ZS. **29**, 778, 1928.

7) H. Schaefer, Ein neuartiger Spannungsteiler für Hochspannung. Elektrotechn. ZS. **51**, 55, 1930.

8) H. Stücklen, Die unselbständige Entladung zwischen kalten Elektroden. Handb. d. Phys., Bd. XIV.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Grundlagen der Medizin, Direktor Prof. Dessauer, 25. April 1930.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.)

Walz- und Rekristallisationstextur von Eisenblech.

Von **G. Kurdjumow** und **G. Sachs.**

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 26. April 1930.)

Walztextur von Eisen durch Überlagerung von drei Kristallagen deutbar. Rekristallisationstextur enthält ebenfalls mindestens zwei Kristallagen. — Zusammenhang zwischen Walztextur und Rekristallisationstextur. — Erhaltung der Textur nach dem Glühen bei Temperaturen oberhalb der Umwandlung.

Die Bestimmung der Kristallorientierung in Blechen ist einigermaßen eindeutig nur mit Hilfe einer Anzahl von Röntgenaufnahmen in verschiedenen Richtungen feststellbar*. Die Darstellung des Befundes durch Polfiguren**, die aus der Abschätzung der Intensitätsanhäufungen in den einzelnen Aufnahmen resultieren, ist vollständiger als die vielfach übliche Angabe durch Kristallagen. Aber auch die Polfiguren sind bis zu einem gewissen Grade subjektiv, wenn man sich nicht durch eine erhebliche Zahl von Aufnahmen und Schätzung mehrerer Intensitätsgrade vor Fehlbeurteilungen sichert. Durch diese zunächst vernachlässigten Tatsachen erklärt es sich, daß z. B. bei Aluminium erst nach mehreren Untersuchungen Übereinstimmung im Befund und in der Deutung erreicht worden ist. Anderseits hat es sich dabei gezeigt, daß abweichende Versuchsbedingungen das Ergebnis offenbar nur in geringem Maße beeinflussen, so daß diese naheliegende Erklärung für etwaige Unstimmigkeiten versagt.

Da nun an Eisen bisher nur wenige Untersuchungen durchgeführt sind, wurden die Walz- und Rekristallisationstextur dieses Stoffes neu bestimmt.

In der Tat zeigte es sich, daß auch bei Eisen die bisherige Beschreibung der Texturen unvollständig ist.

Versuchsdurchführung. Als Material zu den Versuchen diente Elektrolyteisen***, das auf 5 mm gewalzt, bei 950° 20 Minuten geglüht,

---

* Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 873—888, 889—906, 1927; **56**, 477—484, 485—494, 495—502, 1929.

** F. Wever, Mitt. d. Kaiser Wilhelm-Instituts f. Eisenforsch. **5**, 69—77, 1923.

*** Den Firmen W. C. Heraeus, Vakuumschmelze Hanau, und F. Krupp, Essen haben wir für Überlassung des Versuchsmaterials zu danken.

zur Feststellung der Walztextur auf rund 0,8 mm = 98,5% herabgewalzt, und zur Feststellung der Rekristallisationstextur bei verschiedenen Temperaturen geglüht wurde. Ferner wurden gleichartige Versuche auch an Weicheisen (WW von Krupp) durchgeführt.

Die Aufnahmen wurden unter den gleichen Bedingungen wie früher* mit Mo-Strahlung (55 kV eff., 9 mA, 3 Stunden, 50 mm Abstand) her-

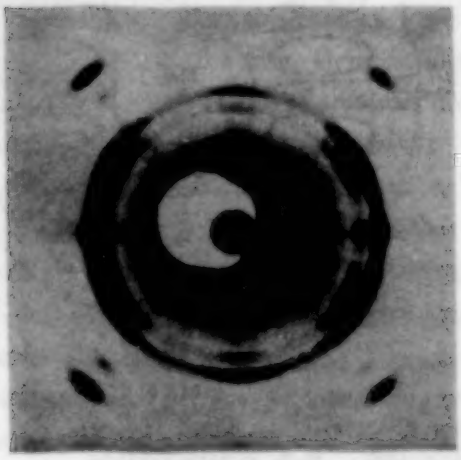


Fig. 1.
Aufnahme eines gewalzten Elektrolyteisenblechs senkrecht zur Walzebene (98,5% Höhenabnahme).

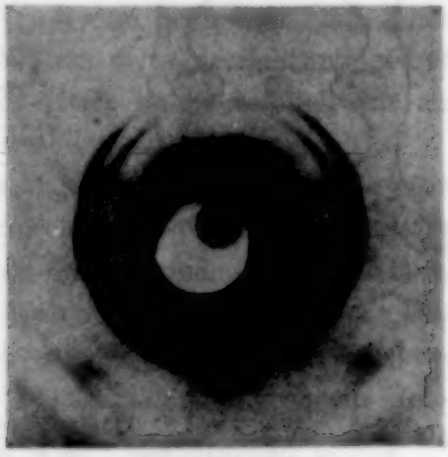


Fig. 5.
Schrägaufnahme eines Elektrolyteisenblechs (64° um Q. R. gedreht).

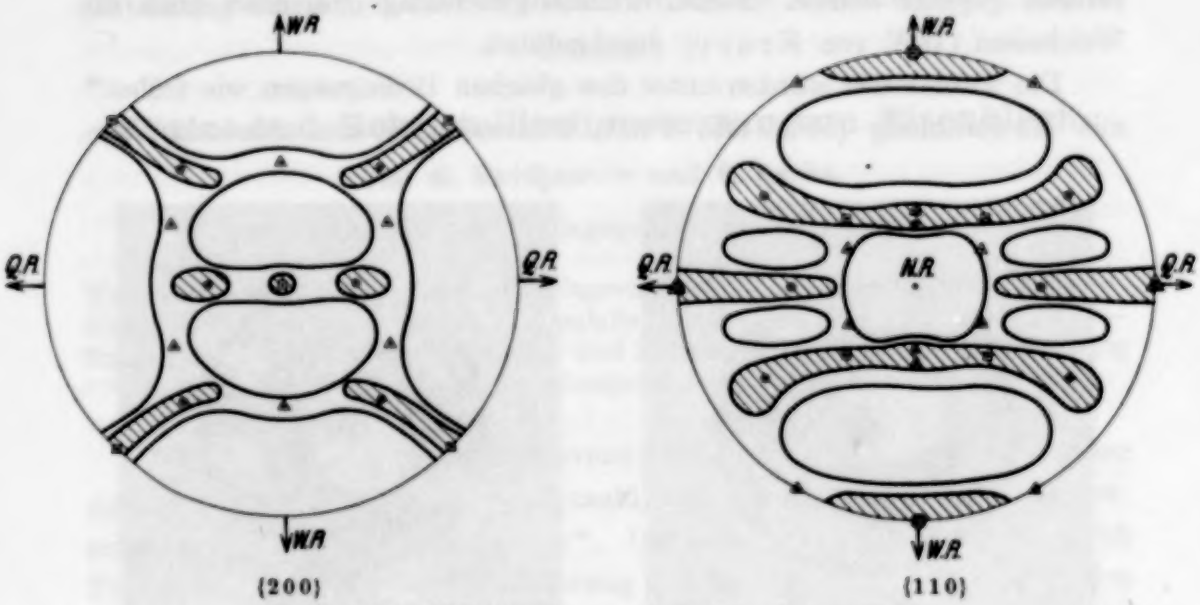
gestellt. Die Reflexionswinkel der $K\alpha$-Strahlung sind für die in den Aufnahmen sichtbaren Interferenzen von Eisen:

$$\begin{array}{ll} 110 : 10{,}1^0, & 220 : 20{,}5^0, \\ 200 : 14{,}3\ , & 130 : 23{,}0, \\ 112 : 17{,}6\ , & 222 : 25{,}4. \end{array}$$

Die Streustrahlung wurde durch eine 0,12 mm starke Aluminiumfolie gut abgefiltert, so daß die Röntgenbilder ganz klar wurden. Zur Aufnahme der Polfiguren wurde ein rechteckiges Plättchen auf etwa 0,035 mm Dicke herabgeätzt, zwischen Deckgläser gesetzt und mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung in elf verschiedenen Richtungen durchleuchtet. Die Vorrichtung gestattete auch, das Präparat in seiner Ebene zu bewegen, und zwar längs einer Geraden mit Hilfe einer kurbeltriebähnlichen Vorrichtung. Dadurch konnte die Textur der geglühten Bleche, die sonst ihrer Grobkörnigkeit wegen schwer abzuschätzen war, wesentlich besser erfaßt werden.

* Frhr. v. Göler und G. Sachs, a. a. O.

Polfiguren wurden für die Lagen der {110}- und {200}-Flächen, und zwar wieder in zwei Intensitätsstufen, konstruiert.



{200} {110}

Fig. 2 und 3. Flächenpolfiguren der Walztextur von Eisen.
N. R. = Normalrichtung, W. R. = Walzrichtung, Q. R. = Querrichtung.
⊡ [100] ∥ N. R. — [011] ∥ W. R. — [01$\bar{1}$] ∥ Q. R.
⊙ [112] ∥ N. R. — [1$\bar{1}$0] ∥ W. R. — [11$\bar{1}$] ∥ Q. R.
△ [111] ∥ N. R. — [11$\bar{2}$] ∥ W. R. — [1$\bar{1}$0] ∥ Q. R.

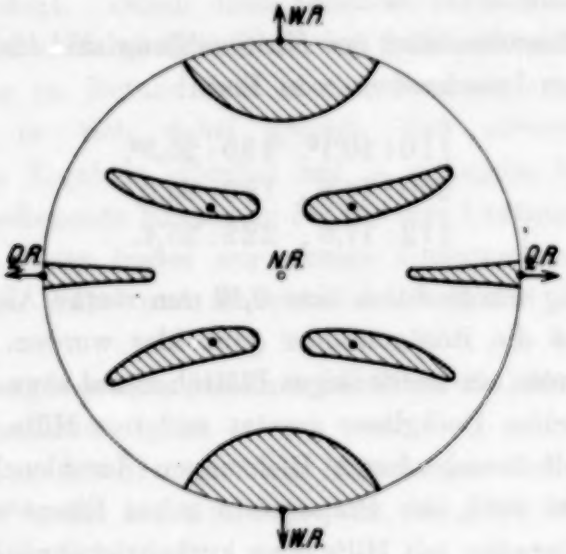


Fig. 4.
Polfigur für {110}-Flächen der Walztextur von Eisen nach Wever.

Walztextur. Fig. 1 gibt die Aufnahme des gewalzten Bleches senkrecht zur Walzebene (Grundstellung) wieder. Fig. 2 und 3 bringen die

Polfiguren für die Würfelflächen und Dodekaederflächen, und Fig. 4 zeigt zum Vergleich die Polfigur von Wever* für die Dodekaederflächen.

Dem äußeren Anblick nach weichen die belegten Bereiche in der Polfigur von Wever (Fig. 4) nur wenig von unserer stärkeren Intensität in Fig. 3 ab. Einen deutlichen Unterschied finden wir nur in der Ebene Walzrichtung—Normalrichtung, wo bei uns auch im Mittelfeld eine ziemlich kräftige Belegung vorhanden ist, während Wever hier eine Lücke läßt. Unser Befund wird besonders gestützt durch eine Aufnahme (Fig. 5), bei der das Blech aus der Grundstellung 64° um die Querrichtung gedreht ist. Diese Aufnahme zeigt auf dem 110-Kreis unten deutlich das ausgedehnte Gebiet erster Intensität.

Ferner sind unsere Polfiguren keineswegs mit der einfachen Deutung verträglich, daß die Polfiguren im wesentlichen aus einer Kristallage mit einer Würfelfläche in der Walzebene und einer Flächendiagonalen in der Walzrichtung** durch Drehung um die Walzrichtung hervorgehen. Diese durch das Zeichen ⊡ in Fig. 2 und 3 und das Zeichen ● in Fig. 4 gekennzeichnete Lage läßt in der Polfigur der Würfelflächen (Fig. 2) ein Gebiet erster Intensität ganz unerfaßt und gibt auch keinen Anhalt zum Verständnis der Intensitäten zweiten Grades. Die Intensitätsbereiche entsprechen auch keineswegs einem Ausschnitt aus einer Fasertextur.

Das Gesamtbild ist vielmehr nur dann verständlich, wenn wir, wie in Fig. 2 und 3 eingezeichnet, die Überlagerung von drei Kristallagen annehmen, von denen die ersten beiden nahezu gleich stark sind, die dritte dagegen wesentlich schwächer ist:

1.	Walzebene	‖ (100),	Walzrichtung	‖ [011],
2.	„	‖ (112),	„	‖ [110],
3.	„	‖ (111),	„	‖ [112].

Die Anwesenheit von {200}-Flächen, 112-Flächen und 222-Flächen in der Walzebene wird durch Aufnahmen (mit kleinerem Abstand), z. B. Fig. 6, bewiesen, bei der das Blech aus der Grundstellung um 65 bis 80° um die Walz- oder Querrichtung gedreht ist. Fig. 6 zeigt links am Äquator durch die kräftigen Intensitäten auf den drei Interferenzkreisen das Vorhandensein der betreffenden Kristallflächen in der Walzebene an.

Die wiedergegebenen Aufnahmen und Polfiguren beziehen sich auf ein einseitig in rund 20 Stichen von 5 auf 0,8 mm gewalztes Blech. Ab-

---

* A. a. O.

** Vgl. auch Z. Jeffries, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. **70**, 303—327, 1924; S. T. Konobejewski, ZS. f. Phys. **39**, 415—426, 1926.

wechselndes Walzen in beiden Richtungen, sowie Walzen von drei Blechen aufeinander ergaben stets praktisch gleiche Röntgenaufnahmen. Auch das Abätzen änderte kaum etwas am Röntgenbild. Ferner ist auch die

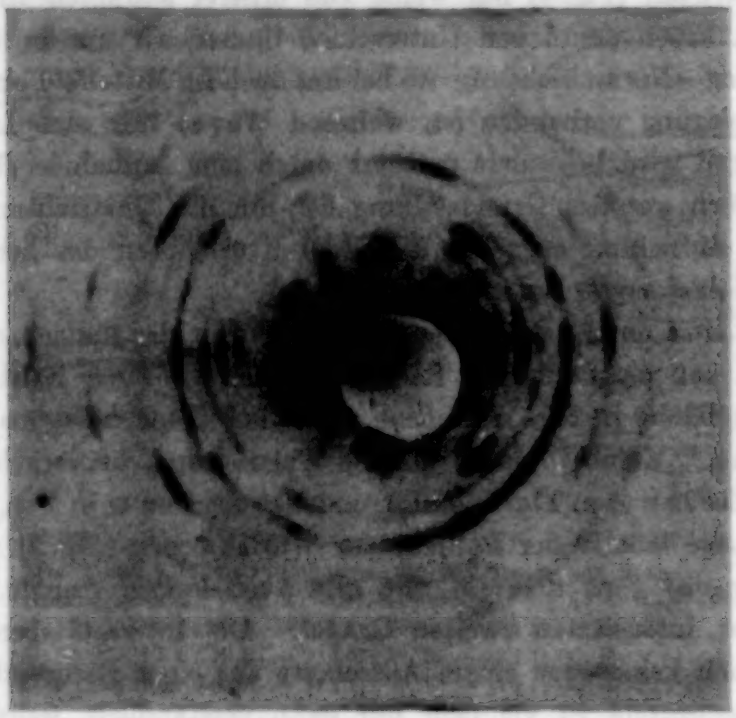


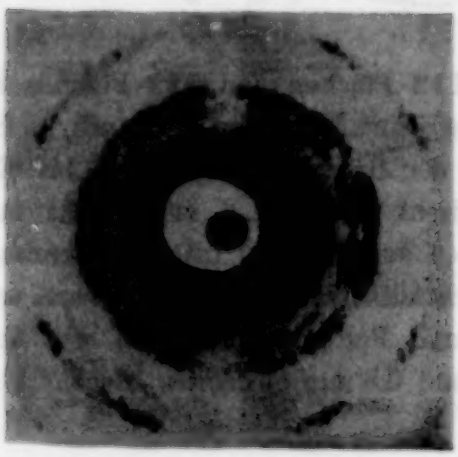
Fig. 6.

Schrägaufnahme eines gewalzten Elektrolyteisenblechs zur Feststellung der Flächenpole in der Normalrichtung (72° um W. R. gedreht).

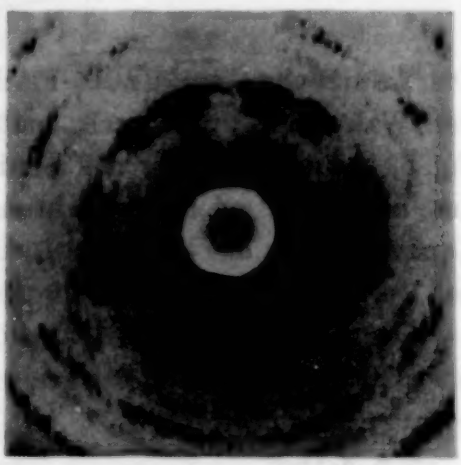
Interferenzringe von innen nach außen:

(110 β) 110 α (200 β) 200 α (112 β) (220 β) 112 α (310 β) 220 α (222 β) 310 α 222 α

Unterstrichen sind die Interferenzen am Äquator, auf die der Pfeil hinweist und welche der Normalrichtung entsprechen.



Geglüht 650°, 20 Min.



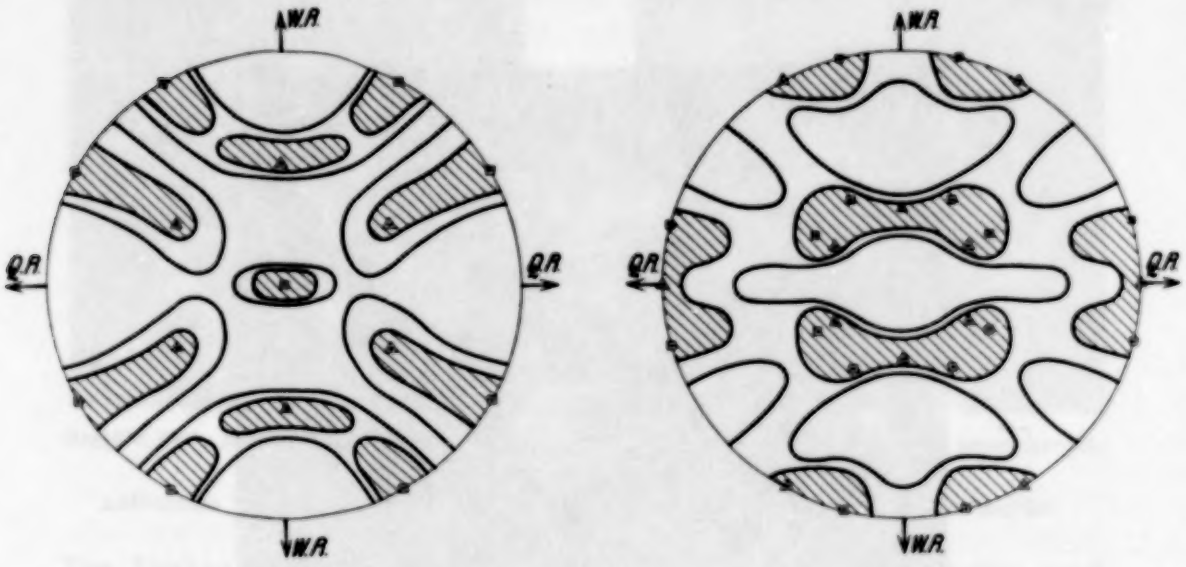
Geglüht 840°, 20 Min.

Fig. 7 und 8. Aufnahmen geglühter Elektrolyteisenbleche senkrecht zur Walzebene.

Textur bei Weicheisen nach Fig. 1 und 6 entsprechenden Aufnahmen gleichartig gefunden worden.

Rekristallisationstextur. Glühen bei Temperaturen zwischen 550 und 840° (20 Minuten) ergab stets praktisch das gleiche Röntgenbild für die Grundstellung (Fig. 7 und 8), das sich auch in den wesentlichen Zügen mit dem von Glocker* gebrachten deckt.

Die Polfiguren (Fig. 9 und 10) für die Würfelflächen und Dodekaederflächen zeigen aber auch hier wieder, daß die Lagenmannigfaltigkeit mit



{200} {110}

Fig. 9 und 10. Flächenpolfiguren der Rekristallisationstextur von Eisenblech.
⊡ = [100] ∥ N. R. — [011] ~ 15° von W. R. entfernt.
△ = [111] ∥ N. R. — [11$\bar{2}$] ∥ W. R. — [1$\bar{1}$0] ∥ Q. R.

einer einzigen Kristallage nicht erfaßt werden kann. Es muß vielmehr auch hier neben der von Glocker angegebenen Lage:

1. Walzebene ∥ (100); Walzrichtung ~ 15° von [011] entfernt, mindestens noch eine zweite angenommen werden:

2. Walzebene ∥ (111); Walzrichtung ∥ (11$\bar{2}$).

Auch dann noch bleiben ausgedehntere Bereiche zweiter Intensität unerfaßt, welche durch die Anwesenheit einer dritten Lage erklärt werden können:

3. Walzebene ∥ (112); Walzrichtung ~ 15° von [110] entfernt.

Die letzte Lage ist in den Polfiguren (Fig. 9 und 10) nicht mit eingezeichnet. Der Beweis für die Anwesenheit der angeführten Flächen

* R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, S. 338. Berlin 1927.

in der Walzebene läßt sich wieder durch eine entsprechende Aufnahme (Fig. 11) führen, bei der die Reflexionskreise nahezu die Blechnormale schneiden. Am Äquator erkennt man wieder auf allen drei Reflexionskreisen: 200, 112 und 222 die entsprechenden Intensitätsanhäufungen. Das Bild sieht fast wie die entsprechende Aufnahme der Walztextur (Fig. 6) aus, nur ist der 222-Fleck am Äquator wesentlich kräftiger.

Gleiche Aufnahmen wie geglühtes Elektrolyteisen ergab auch geglühtes Weicheisen. Die Lage 2 scheint jedoch verhältnismäßig schwächer zu sein.

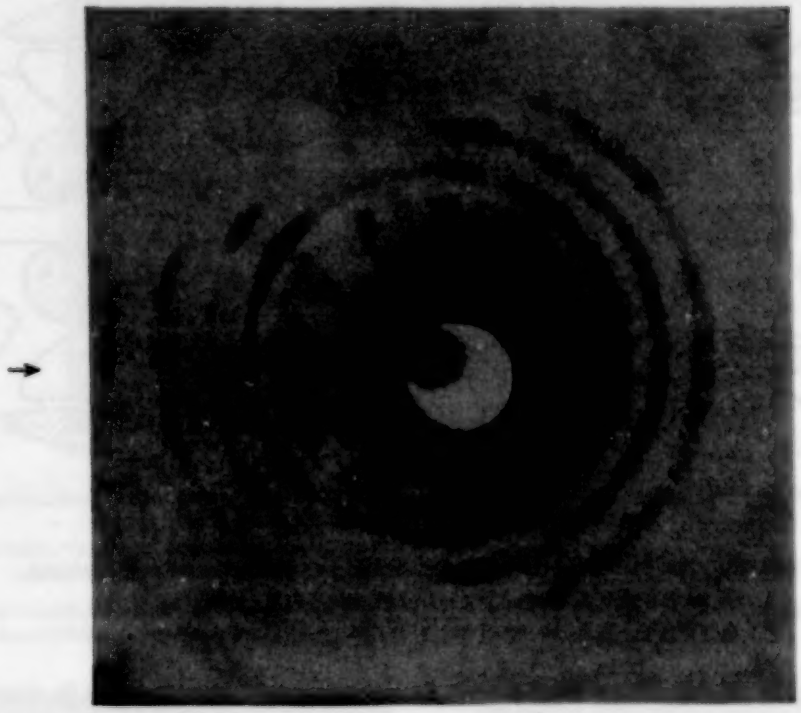
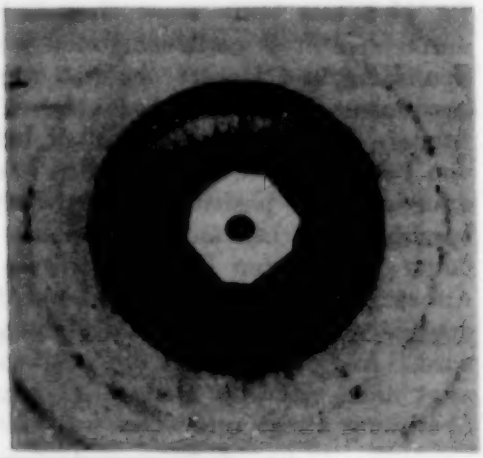


Fig. 11.
Schrägaufnahme eines geglühten (650°, 20 Min.) Elektrolyteisenblechs zur Feststellung der Flächenpole in der Normalrichtung (vgl. Fig. 6).

Bemerkenswert ist es danach beim Eisen, daß anscheinend zwischen Walz- und Rekristallisationstextur ein einfacher Zusammenhang besteht. Von den Walzlagen ist eine auch im rekristallisierten Blech erhalten geblieben. Die beiden anderen Rekristallisationslagen gehen aus den beiden restlichen Walzlagen durch Drehung in der Walzebene um rund 15° hervor. Die Rekristallisationslagen sind also durch die Walzlagen schon in gewisser Weise vorgezeichnet. Jedoch ist nach der Rekristallisation das Intensitätsverhältnis der Lagen, wenn man sie entsprechend der obigen Kennzeichnung als zusammengehörig ansieht, verschoben.

Die Rekristallisationstextur bleibt eigentümlicherweise auch zum Teil erhalten, wenn oberhalb des Umwandlungspunktes im γ-Gebiet geglüht wird. Aufnahmen der von 950 und 1000° langsam erkalteten Proben lassen nach Fig. 12 trotz der Grobkörnigkeit noch deutlich eine gesetzmäßige Lagerung der Kristalle erkennen, welche anscheinend die gleiche ist wie bei niedriger geglühten Blechen. Und auch eine von 1000° abgeschreckte Blechprobe zeigt entsprechend Fig. 13 noch andeutungsweise eine Textur.

Geglüht 950°, 20 Min. und langsam erkaltet.



Geglüht 1000°, 20 Min. und abgeschreckt.

Fig. 12 und 13.
Aufnahmen von Elektrolyteisenblechen, oberhalb der Umwandlungstemperatur geglüht.

Der Umbau des Kristallgitters von der α- in die γ-Modifikation muß danach also in beiden Richtungen unter gesetzmäßiger Orientierung der beiden Modifikationen zueinander vor sich gehen. Zur Klärung dieser Zusammenhänge ist eine Untersuchung an einzelnen Kristallen in Angriff genommen worden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften verdanken wir Mittel zum Ausbau unserer Röntgenanlage.

(Mitteilung aus dem Röhrenlaboratorium der Osram-Gesellschaft.)

Die Elektronenablösung durch den Stoß positiver Ionen bei geringen Gasdrucken.

Von **A. Güntherschulze** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1930.)

Es wird mit Hilfe einer thermischen Methode ermittelt, wieviel Elektronen durch den Stoß positiver Ionen auf eine Kupferkathode in Abhängigkeit von Spannung und Gasart abgelöst werden. Als Kupferkathode diente ein unten geschlossenes Kupferrohr, das sich in einer Glühkathodenentladung von mehreren Ampere bei geringem Gasdruck befand und innen mit abgemessenen Mengen von Eiswasser beschickt werden konnte. Aus der Hauptentladung wurden die erforderlichen positiven Ionen herausgezogen und gegen die Kupferkathode beschleunigt. Der Quotient aus der aus Stromstärke, Spannung und Versuchsdauer berechneten Kathodenwärme und der tatsächlich gemessenen gibt nach Anbringung der erforderlichen, ebenfalls durch Messung ermittelten Korrekturen denjenigen Bruchteil des Gesamtstromes, der von positiven Ionen transportiert wird. Aus diesem folgt die von einem Kation abgelöste Elektronenmenge. Es zeigt sich, daß die Menge der abgelösten Elektronen mit der abnehmenden Spannung steigt und etwa folgende Beträge erreicht:

	500 Volt	1000 Volt	2000 Volt
He	0,17	0,28	0,32
Ne	0,20	0,31	0,43
Ar	0,095	0,13	0,19

An anderer Stelle mitgeteilte Versuche über Kathodenzerstäubung machten es nötig, zu ermitteln, welcher Bruchteil des Gesamtstromes einer Langmuirkathode bei Gasdrucken zwischen 0,01 und 0,001 mm Hg von Kationen und welcher von abgelösten Elektronen transportiert wird. Die bisher in der Literatur vorliegenden Mitteilungen* waren für diesen Zweck nicht verwendbar, abgesehen davon, daß sie sich ziemlich voneinander unterschieden

Erzeugt man in einem Gase von dem angegebenen Druck eine Glühkathodenentladung von einigen Ampere und zieht man aus dieser mit Hilfe einer scheibenförmigen Langmuirsonde Kationen heraus, so lösen diese bei ihrem Aufprall auf die Sonde Sekundärelektronen ab, die im Langmuirschen Dunkelraum die der Sondenspannung von beispielsweise 1000 Volt entsprechende Geschwindigkeit erlangen. Auf den ersten Blick

* Siehe R. Seeliger, Bemerkungen zur Langmuirschen Sondentheorie. Phys. ZS. **30**, 527, 1929.

erscheint es sehr einfach, diese schnellen Elektronen von den 25 Volt-Elektronen der Hauptentladung zu trennen und exakt zu messen. Bei näherem Zusehen erweist sich das jedoch als sehr schwierig und fragwürdig. Es wurde deshalb eine thermische Methode der Untersuchung gewählt. Dazu diente das Entladungsgefäß der Fig. 1.

K war eine halskrausenförmig gefaltete Glühkathode aus mit einer Bariumverbindung besprühtem Nickelband, *A* die Anode der Hauptentladung. Die Glühkathode wurde mit Wechselstrom von 5,0 Amp., 3,5 Volt geheizt. Der Hauptentladungsstrom zwischen *K* und *A* betrug bis 4 Amp. bei 30 bis 50 Volt, je nach der Gasart. Cu war ein nahtlos gezogenes, unten geschlossenes Kupferrohr von etwa 1,5 mm Wandstärke, 25 mm lichter Weite und 130 mm Länge, das oben mit dem Glasrohr luftdicht verschmolzen war. Das ganze Entladungsrohr tauchte in ein Wasserbad von 12° C.

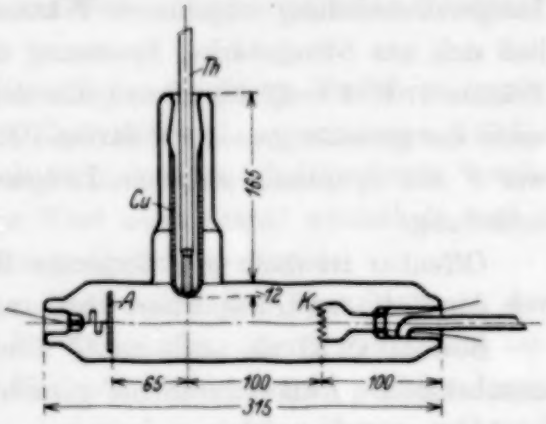


Fig. 1.

Die Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt. Nachdem das ganze Entladungsrohr entgast war, was hier nicht so schwierig war, da die Glaswand und das Kupferrohr später auf niedriger Temperatur blieben, wurde z. B. Argon von etwa 0,004 mm Druck eingefüllt und sodann mit einer Teslaentladung die Hauptentladung gezündet, unmittelbar darauf die Langmuirentladung an der Kupferkathode eingeschaltet und schnell auf die gewünschte Spannung und Stromstärke einreguliert, die während der Versuchsdauer konstant gehalten wurden. Vor dem Einschalten wurden 5 oder 10 cm² Wasser in das Kupferrohr gegossen und Temperaturgleichgewicht abgewartet. Das Thermometer *Th* erlaubte hundertel Grad zu schätzen. Unmittelbar nach dem Beginn des Versuchs wurde eine abgemessene Wassermenge zwischen 10 und 75 cm³ von 0° C mit Hilfe einer Pipette in das Kupferrohr eingefüllt. Die Pipette hatte vorher längere Zeit in einem Gemisch von Wasser und feinkörnigem Eis gestanden, so daß das Wasser genau 0° C hatte. Sobald dieses Eiswasser sich so weit erwärmt hatte, daß die Ausgangstemperatur der Kupferanode wieder erreicht war, wurde alles ausgeschaltet. Infolge dieses Verfahrens ging der nicht sehr scharf definierte und nicht sehr genau bekannte Wasserwert von Kupferrohr und Thermometer nur als Korrektur insoweit in die Messung ein, als es nicht gelang, die Anfangstemperatur genau wieder zu erreichen.

Die Wärmeabgabe durch Strahlung und die durch Leitung bei ausgeschaltetem Rohr waren bei dem geringen Gasdruck so gering, daß sie vernachlässigt werden können.

Außerdem war die Temperatur des die ganze Röhre umhüllenden Wasserbades so gewählt, daß sie in der Mitte zwischen den bei der Messung vorkommenden Temperaturen des Kupferrohres lag, so daß sich Wärmezufuhr und Wärmeabfuhr durch Strahlung die Waage hielten.

Es wurde auf diese Weise also die der Langmuirkathode durch die Langmuirentladung zugeführte Wärmemenge Q gemessen. Andererseits ließ sich aus Stromstärke, Spannung und Dauer der Entladung diejenige Wärme $i \cdot V \cdot t = Q'$ berechnen, die der Kathode zugeführt worden wäre, wenn der gesamte gemessene Strom i Kationenstrom gewesen wäre. Dabei war V die Spannung zwischen Langmuirkathode und Anode der Hauptentladung.

Offenbar ist dann Q/Q' derjenige Bruchteil des Gesamtstromes i, der von den Kationen transportiert wird, und $i - Q/Q'$ der Elektronenbruchteil.

Sowohl an Q als auch an Q' sind jedoch verschiedene Korrekturen anzubringen. Außer durch die gesuchte Wärme wird die Kathode noch erwärmt:

1. durch Wärmeleitung und Strahlung aus der erwärmten Gasstrecke der Hauptentladung;

2. durch die Neutralisierungswärme der aufprallenden Kationen der Langmuirentladung;

Andererseits wird die Kathode abgekühlt:

3. durch die Verdampfungswärme der wieder verdampfenden neutralisierten Kationen (Gasmoleküle);

4. durch die Ablösearbeit und Austrittsenergie der abgelösten Elektronen;

5. durch die Verdampfungswärme der zerstäubten Kupferatome.

Endlich ist

6. die für die Kationenenergie maßgebende Spannung gleich der Spannung am Langmuirschen Dunkelraum, vermehrt um diejenige Spannung, die der Eintrittsgeschwindigkeit der Kationen in den Dunkelraum entspricht. Gemessen wird dagegen die Spannung V zwischen Langmuirkathode und Anode der Hauptentladung.

Die direkte Ermittlung aller dieser Korrekturen ist schwierig und unsicher. Es lassen sich aber die meisten von ihnen durch die Methode der Differenzversuche eliminieren. Wird angenommen, daß bei geringen Spannungen von 50 bis 100 Volt die Menge der abgelösten Elektronen

noch vernachlässigt werden kann, so gibt die Differenz der beiden Größen Q' und Q sämtliche Korrekturen mit Ausnahme von 4 und 5, wenn stets mit der gleichen Langmuirschen Stromstärke gearbeitet wird. Wird bei den späteren Messungen mit einer anderen Langmuirschen Stromstärke gearbeitet, als bei der Korrekturbestimmung, so ist für 2 und 3 noch eine Korrektur anzubringen, die höchstens einige Promille beträgt. Die Korrektur $Q' - Q$ ist der Stromstärke der Hauptentladung und der Versuchsdauer proportional. Sie wurde also auf das Produkt beider bezogen. Die Spannung der Hauptentladung war bei gegebener Gasart und gegebenem Gasdruck konstant.

Die erste Durchrechnung der Versuche nach diesem Verfahren ergab, daß der Kationenstrom bei 50 bis 100 Volt nicht, wie angenommen, 100%, sondern bei 100 Volt etwa nur noch 96% betrug. Infolgedessen wurde die Rechnung mit diesem genaueren Wert noch einmal wiederholt, wobei sich allerdings die Werte nur ganz unbedeutend änderten.

Es sei noch erwähnt, daß eine Bestimmung der Korrektur aus der Wärmeaufnahme der Kathode bei der Langmuirspannung Null nicht angängig ist, denn bei abgeschalteter Kathode fließen sowohl positive Ionen als auch Elektronen auf die Kathode, und zwar in gleicher Menge, während bei den Versuchen mit höheren Spannungen die Elektronen abgeschirmt sind. Es muß deshalb bei der Korrekturbestimmung mindestens eine Spannung gewählt werden, die höher ist als die Spannung der Hauptentladung, da sonst Elektronen zur Kathode gelangen.

Weiter ist die Frage zu prüfen, ob die gesamte durch $i \cdot V$ ausgedrückte Energie an die Kathode gelangte, oder ob Energie durch Zusammenstöße der Kationen mit Gasmolekülen im Dunkelraum verlorenging. Bei dem beispielsweise bei Argon angewandten Gasdruck von etwa 0,003 mm betrug die mittlere freie Weglänge der Kationen 23 mm bei Zimmertemperatur, die wegen der gekühlten Kathode in ihrer Nähe andauernd herrschte. Es stießen bei 3 mm Dicke des Dunkelraumes also etwa 13% aller Kationen mit Ar-Atomen zusammen. Waren nun diese Stöße zentral, so wurde trotzdem durch das gestoßene Atom die gesamte Energie zur Kathode übertragen. War der Stoßwinkel so groß, daß das gestoßene Atom die Kathode nicht mehr traf, so war auch die auf das gestoßene Atom übertragene Energie nur ein geringer Bruchteil der Stoßenergie. Dieser Winkel dürfte um so größer sein, die verlorene Energie war also um so kleiner, je näher der Kathode der Stoß erfolgte, je größer also die Stoßenergie des Kations war. So ergibt sich auch ohne genaue Rechnung, daß trotz der Stöße praktisch die gesamte Energie auf die Kathode übertragen wurde.

Zu den Korrekturen 4 und 5, die durch die Differenz $Q' - Q$ nicht mit erfaßt werden, da sie von der Langmuirspannung abhängen, sei bemerkt, daß nach den im folgenden mitgeteilten Versuchen der Elektronenstrom bei 2000 Volt Spannung etwa 30% des Gesamtstromes beträgt. Die Ablösearbeit der Elektronen an Kupfer entspricht 4 Volt. Die Aus-

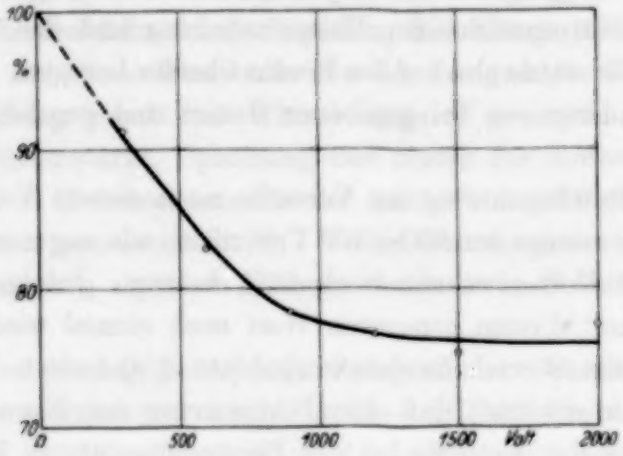


Fig. 2.

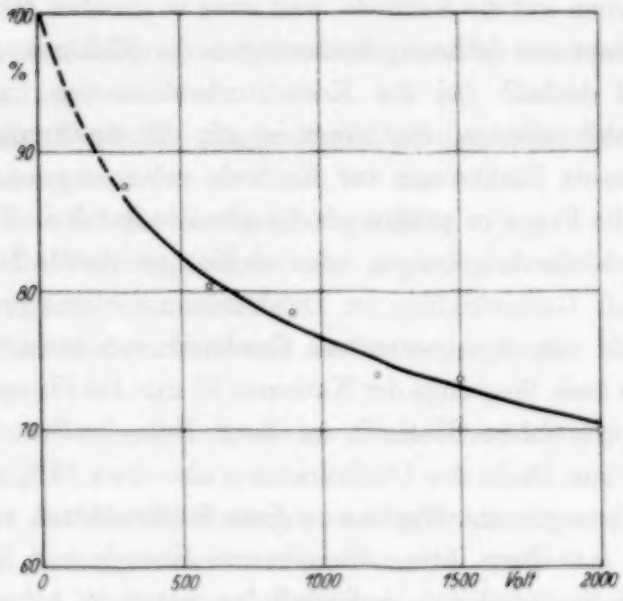


Fig. 3.

trittsenergie ist gering. Wird für sie der hohe Wert von 16 Volt angesetzt, so daß sich insgesamt 20 Volt ergeben, so bedingen diese eine Korrektur von $20 \cdot 0{,}3 = 6{,}6$ Volt auf 2000 Volt oder 3,3 Promille. Bei niedrigeren Spannungen ist diese Korrektur noch geringer. Hinsichtlich der Verdampfungswärme der zerstäubenden Kupferatome wird in der folgenden

Veröffentlichung gezeigt, daß sie für Argon von der Spannung unabhängig nahezu 1% der zugeführten Energie beträgt. Bei den anderen Gasen dürfte der Wert nicht wesentlich anders sein.

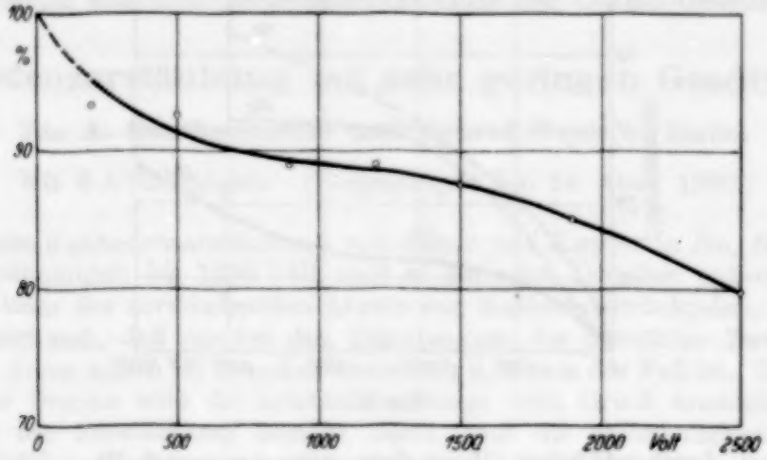


Fig. 4.

Beide Korrekturen sind an den im folgenden mitgeteilten Werten nicht angebracht worden.

Tabelle 1.

Elektronenablösung durch den Stoß positiver Ionen auf eine Kupferkathode in Ar, Ne, He in Abhängigkeit von der Spannung.

Nr.	Druck	Hauptentladung		Langmuirentladung		Versuchsdauer	Q/Q'	Von 100 Kationen abgelöste Elektronenmenge
	mm Hg	Amp.	Volt	mA	Volt	Min.	%	
				Argon				
1	0,003 62	3,45	26,4	40,0	200	4,75	93,5	6,9
2	0,003 28	2,47	26,3	35,0	500	4,62	92,7	7,9
3	0,002 59	2,18	27,0	30,0	900	3,60	89,2	12,1
4	0,001 74	1,75	30,0	30,0	1200	2,77	88,9	12,4
5	0,004 06	1,40	26,0	30,0	1500	2,50	87,6	14,2
6	0,002 59	1,23	28,9	30,0	1900	2,03	85,2	17,4
7	0,002 83	3,36	26,5	25,0	2500	2,60	79,8	25,3
				Neon				
1	0,015 6	2,13	38,4	13,3	300	5,90	87,5	14,3
2	0,014 8	2,22	38,8	16,7	600	5,83	80,5	24,2
3	0,015 1	2,35	38,6	20,0	900	4,25	78,5	27,4
4	0,015 0	2,0	38,0	20,0	1200	4,00	74,0	35,2
5	0,014 7	1,76	37,4	20,0	1500	3,50	73,6	35,9
6	0,012 6	1,42	36,4	20,0	2000	3,70	69,7	43,5
				Helium				
1	0,025 9	1,40	51,25	20,0	300	4,75	91,2	9,7
2	0,019 3	1,21	52,4	20,0	600	5,70	83,0	20,5
3	0,019 7	1,0	51,25	20,0	900	4,80	78,3	27,7
4	0,019 6	0,85	52,5	20,0	1200	4,20	76,8	30,2
5	0,024 1	0,80	52,5	20,0	1500	3,50	75,3	32,8
6	0,021 2	0,87	54,7	22,5	2000	1,13	77,1	29,8

Die in Argon, Neon und Helium gemessenen Werte sind in der Tabelle 1 und den Fig. 2 bis 4 als Mittel aus jeweils mehreren bei gleichen

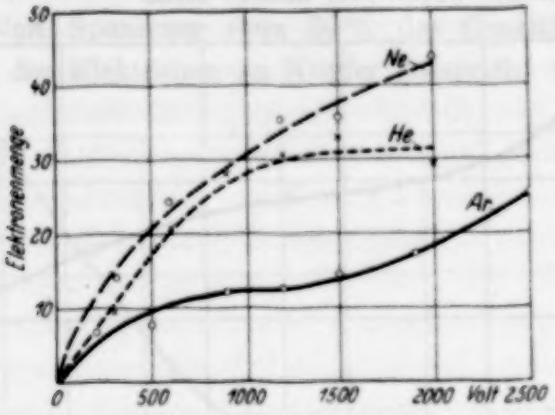


Fig. 5.

Spannungen durchgeführten Versuchen zusammengestellt. Endlich gibt Fig. 5 die von 100 Kationen im Mittel an der Kupferkathode abgelöste Elektronenmenge in Abhängigkeit von der Spannung.

(Mitteilung aus dem Röhrenlaboratorium der Osram-Gesellschaft.)

Kathodenzerstäubung bei sehr geringen Gasdrucken.

Von **A. Güntherschulze** und **Konrad Meyer** in Berlin.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1930.)

Es wird eine Kathodenzerstäubung von Silber und Kupfer in He, Ne, Ar, H_2, N_2 bei Spannungen bis 1200 Volt und so geringen Drucken untersucht, daß praktisch keins der zerstäubenden Atome zur Kathode zurückgelangt. Experimentell zeigt sich, daß das bei den Dimensionen des benutzten Zerstäubungsgefäßes in Argon schon bei Drucken unterhalb 0,01 mm der Fall ist. Denn unterhalb dieser Drucke wird die zerstäubte Menge vom Druck unabhängig. Das Verfahren der Zerstäubung besteht darin, daß die erforderlichen Kationen aus einer Glühkathodenentladung von etwa 3 Amp. herausgezogen und gegen die Zerstäubungskathode beschleunigt werden. An der Zerstäubungskathode besteht also eine Langmuirsche Entladung. Da in der vorhergehenden Arbeit untersucht worden ist, welcher Bruchteil des Gesamtstromes von Kationen transportiert wird, läßt sich der Wirkungsgrad der Zerstäubung berechnen. Es zeigt sich, daß reines Helium bei Spannungen bis 800 Volt überhaupt keine Zerstäubung hervorruft. (Bei höheren Spannungen wurden keine Versuche durchgeführt.) In den anderen Gasen beträgt der Wirkungsgrad der Zerstäubung für kleinere Spannungen bei

Cu in Ar	1,05%
Ag in H_2	0,30
Ag in N_2	0,89
Ag in Ne	0,89
Ag in Ar	1,32

Der Wirkungsgrad der Zerstäubung ist also recht schlecht. Mit steigender Spannung nimmt er etwas ab.

Vor einigen Jahren hat der eine von uns gezeigt,* daß die Kathodenzerstäubung der Glimmentladung ein aus zwei Teilvorgängen zusammengesetzter, ziemlich verwickelter Vorgang ist. Die auf die Kathode aufprallenden Kationen bringen durch die an der Aufprallstelle an die Kathode abgegebene Energie die Atome der Kathode zur Verdampfung. Die verdampften Atome unterliegen alsdann in dem Gase der Glimmentladung den Gesetzen der Gasdiffusion. Der bei weitem größte Bruchteil von ihnen gelangt dabei zur Kathode zurück, ein sehr geringer diffundiert von ihr weg und schlägt sich auf einer in ihren Weg gebrachten Auffangplatte nieder. Diese Auffangplatte darf der Kathode höchstens bis in die Mitte

* A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **36**, 563, 1926; **38**, 575, 1926.

des negativen Glimmlichtes genähert werden, da bei weiterer Annäherung die Glimmentladung erlöschen würde.

Um den Kernpunkt des Vorganges, die pro aufprallendes Kation verdampfte Menge Atome fassen zu können, muß bekannt sein:

1. der Bruchteil des Gesamtstromes der Glimmentladung, der an der Kathode selbst von Kationen transportiert wird;

2. die Aufprallenergie der den Kathodenfall durchlaufenden und dabei im Fallraum zahlreiche Zusammenstöße erleidenden Kationen;

3. der Diffusionsvorgang der mit unbekannter Überschußenergie von der Kathode verdampfenden Metallatome in dem fremden Gase der Glimmentladung.

Alle diese Dinge lassen sich nur mit Hilfe sehr unsicherer Annahmen berechnen. v. Hippel* hat eine solche Berechnung durchgeführt.

Bei Silber als Kathodenmaterial ergibt sich der Wirkungsgrad der Zerstäubung in Argon bei 127 Volt berechneter Aufprallenergie der Kationen zu 19,3%. v. Hippel sagt deshalb: „Der Wirkungsgrad des primären Prozesses der Atomablösung durch Kanalstrahlstoß ist also ein außerordentlich guter."

Demgegenüber erschien es dringend erwünscht, experimentell an das Problem heranzugehen. Dazu war nötig, den Gasdruck so weit zu verringern, daß einerseits die Zusammenstöße der Kationen mit den Gasmolekülen im Fallraum so selten werden, daß sie als Korrektur behandelt werden können, andererseits auch die verdampfenden Atome so wenig mit den Gasmolekülen zusammenstoßen, daß nur ein zu vernachlässigender Bruchteil zur Zerstäubungskathode reflektiert wird. D. h. die Auffangflächen müssen weniger als eine mittlere freie Weglänge von der Zerstäubungskathode entfernt sein. Infolgedessen kam eine Glimmentladung nicht mehr in Frage, sondern es konnte sich nur darum handeln, aus einer bei beliebig kleinem Gasdruck möglichen Glühkathodenentladung die erforderlichen Kationen herauszuziehen und gegen die Zerstäubungskathode mit der gewünschten Spannung zu beschleunigen. An die Stelle des Fallraumes der Glimmentladung mußte also der Langmuirsche (Sonden-) Dunkelraum treten, in dem die Verhältnisse sehr übersichtlich liegen.

Es wurde angenommen, daß eine Verringerung des Gasdruckes auf die Größenordnung von 10^{-3} mm Hg nötig sein würde. Bei einem so geringen Gasdruck sind aber die Zusammenstöße der Glühelektronen mit den Gasmolekülen schon recht selten. Um also die erforderliche Menge

---

* A. v. Hippel, Ann. d. Phys. **81**, 1043, 1926.

Kationen aus der Glühentladung herausziehen zu können, mußten beträchtliche Stromstärken zugelassen werden. Diese führten unvermeidlich zu einer starken Erwärmung des Entladungsgefäßes.

Hieraus ergab sich wiederum die Notwendigkeit einer äußerst sorgfältigen Vorentgasung des Gefäßes und aller in ihm enthaltenen Metallteile. Denn wenn beispielsweise bei einer Entladung in He von 10^{-3} mm Hg durch Gasabgabe aus den Metallteilen nur 10^{-4} mm H_2 ausgetreten wären, so hätten diese bereits fast die gesamte Entladung auf sich gezogen und die Ergebnisse vollständig gefälscht. Sollte nun die Gewichtsabnahme der Kathode durch gewöhnliche Wägung festgestellt werden, so hätte das mit vieler Mühe entgaste Gefäß nach jedem Versuch geöffnet werden müssen, um die Zerstäubungskathode herausnehmen und wägen zu können, wodurch die Glühoxydkathode unbrauchbar geworden wäre. D. h. es hätte für jeden Einzelversuch ein neues Gefäß verwandt und von neuem entgast werden müssen.

Es wurde deshalb der Ausweg gewählt, die Zerstäubungskathode an einer Spiralfeder aufzuhängen und mit einem Kathetometer die Hebung der Kathode infolge ihrer Gewichtsabnahme zu messen. Es gelang auf diese Weise, mit einem einzigen Entladungsgefäß nacheinander bis zu sieben Versuche durchzuführen. Gewogen wurde die Zerstäubungskathode vor dem ersten und nach dem letzten Versuch und daraus die Federkonstante berechnet.

Durch besondere, an anderer Stelle ausführlich mitgeteilte Versuche wurde außerdem der Bruchteil des Gesamtstromes ermittelt, der an der Zerstäubungskathode von Kationen transportiert wurde, und außerdem zur größeren Sicherheit die Abhängigkeit der Dicke des Langmuirschen Dunkelraumes von den verschiedenen Parametern. So gelang es, den Zusammenhang zwischen Aufprallenergie der Kationen und verdampfender Atommenge, also den Elementarvorgang der Kathodenzerstäubung, quantitativ zu erfassen.

Die Versuchsanordnung: Fig. 1 zeigt das Zerstäubungsgefäß. In diesem war K die Glühkathode. Sie bestand aus einem halskrausenförmig gefalteten Bande aus Nickelblech, das mit einer Bariumverbindung besprüht war. Der Heizstrom betrug 5,0 Amp., die Spannung 3,5 Volt. Es wurde mit Wechselstrom geheizt. A war die die Glühkathode konzentrisch umhüllende Anode aus Nickelblech von 2,0 cm Breite. Der Entladungsstrom zwischen Glühkathode und Anode konnte bis auf 4 bis 5 Amp. gebracht werden.

Z war die Zerstäubungskathode. Sie bestand bei den meisten Versuchen aus einer Silberscheibe von 5,35 cm Durchmesser und 0,2 mm Dicke. An drei symmetrisch angeordneten Stellen waren überstehende Flanschen von ihr nach rückwärts gebogen und an ihnen die zu einem Aufhängedraht D führenden Drähte befestigt. Die Zerstäubungskathode füllte den Querschnitt des Glasrohres nahezu, aber nicht völlig aus. Dicht hinter ihr befand sich die Glimmerplatte Gl. Diese hatte einen doppelten Zweck. Erstens sollte sie das Herumgreifen der Entladung in den oberen Teil der Röhre verhindern. Zweitens sollte sie dadurch, daß sie einen etwas größeren Durchmesser als die Silberplatte hatte und genau zentriert war, eine Berührung der Silberplatte mit den Glaswänden unmöglich machen. Das war unbedingt nötig, denn die Glaswand überzog sich sofort mit dem zerstäubten Metall und jede Berührung mit der Kathode machte die gesamte bestäubte Oberfläche zur Nebenkathode, ganz abgesehen davon, daß dabei Übergangsfunken entstanden, die die Glaswand gefährdeten.

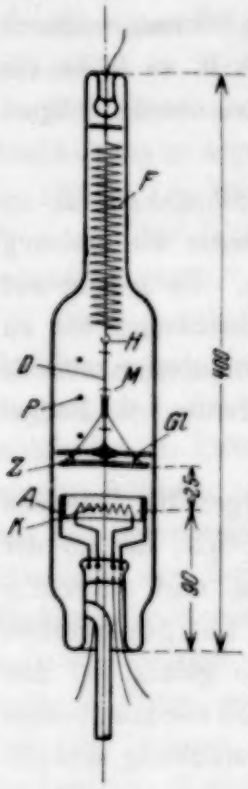


Fig. 1.

Zur Messung der Hebung der Zerstäubungskathode infolge ihrer Erleichterung um die zerstäubte Metallmenge war der Aufhängedraht D mit drei sehr dünnen Querdrähten M, die Glaswand außen mit drei Punkten P versehen. Mit dem Kathetometer wurde die Differenz der Unterkante jedes der drei Punkte gegen die Unterseite des zugehörigen Querdrahtes gemessen. Dabei wurde stets vor und nach dem Versuch so lange gewartet, bis das gesamte Rohr völlig auf Zimmertemperatur abgekühlt war, um nicht durch einen Temperaturkoeffizienten der Eisendrahtfeder F und die Wärmeausdehnungskoeffizienten des Glases und des Silberdrahtes D gestört zu werden. Dadurch, daß für jeden Versuch zweimal drei Kathetometerbestimmungen ausgeführt wurden, ergab sich gleichzeitig ein Urteil über die Genauigkeit der Kathetometermessung, des unsichersten Teiles der Messungen, da es sich um Hebungen pro Versuch von etwa 1 mm handelte, und durch Mitteln eine Erhöhung der Sicherheit.

Die Glühkathode K hatte bei den Versuchen eine Temperatur von etwa 1000° abs. Die Anode A kam auf Rotglut, also etwa 850° abs. Auch die Zerstäubungskathode Z nahm Temperaturen von schätzungsweise 800° abs. an. Es konnte also in dem Zerstäubungsraum zwischen diesen

drei Elektroden mit einer durchschnittlichen Temperatur von etwa 800 bis 850° abs. gerechnet werden. Das hatte den großen Vorteil, daß die mittlere freie Weglänge reichlich den dreifachen Wert von demjenigen hatte, den sie bei gleichem Druck bei Zimmertemperatur gehabt hätte.

Die Schaltung ist in Fig. 2 wiedergegeben. Sie bietet nichts Besonderes. Zu erwähnen ist nur, daß während der Versuche die Zerstäubungsspannung K mit Hilfe des Flüssigkeitswiderstandes R_1 und gleichzeitig die Zerstäubungsstromstärke j durch Regulierung der Stromstärke J der Hauptentladung konstant gehalten wurden.

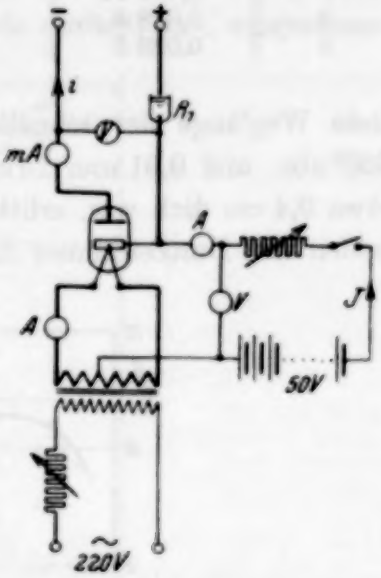


Fig. 2.

Die Vorbehandlung des Rohres war folgende: Wägung der Zerstäubungskathode Z mit Aufhängedraht usw. bis H. Zusammenblasen und Aufsetzen des Rohres auf die Pumpe. Abflammen. Hochfrequenzglühen der Anode. Entgasen der Glühkathode durch starkes Glühen. Entgasung der gesamten Röhre durch Einschalten der Hauptentladung mit 3,5 Amp. 30 Volt. Dauerndes Erneuern des Füllgases dabei, bis dieses spektroskopisch rein blieb. Reinigen der Zerstäubungskathode durch eine Vorzerstäubung ebenfalls mit wiederholter Erneuerung des Füllgases. Erkaltenlassen der Röhre unter Füllgas. Beginn der einzelnen Versuche.

Die Versuche machten anfangs große Schwierigkeiten und kosteten viele Röhren, ehe alle Kinderkrankheiten überwunden waren.

I. Versuche mit Silberkathode.

a) Abhängigkeit der zerstäubten Menge vom Gasdruck. Es wurde zunächst durch Versuche in Argon festgestellt, von welchem Gasdruck an bei Verringerung des Gasdruckes die zerstäubte Menge vom Gasdruck unabhängig wurde. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 1 zugleich mit den aus anderen Versuchen ungefähr errechneten Langmuirschen Dunkelräumen und in Fig. 3. Denn diese konnten in der Röhre selbst nicht gemessen werden, da sie sehr schnell durch die Zerstäubung undurchsichtig wurde.

Das Ergebnis, daß diese Unabhängigkeit vom Gasdruck schon zwischen 0,02 und 0,01 mm erreicht wird, überrascht zunächst. Denn da die mittlere

Tabelle 1. Zerstäubung von Silber in Argon bei 600 Volt Kathodenfall in Abhängigkeit vom Druck.

Nr.	Druck mm Hg	Zerstäubte Silbermenge g/Ah	Berechnete Dunkelraumdicke mm
1	0,002 92	11,15	3,42
2	0,004 54	10,88	3,28
3	0,008 99	11,72	3,67
4	0,018 4	11,05	4,24
5	0,033 8	9,33	4,04

freie Weglänge der schnellen Kationen selbst bei der Temperatur von 850° abs. und 0,01 mm Druck etwa 2,1 cm beträgt und der Dunkelraum etwa 0,4 cm dick war, erlitten mehr als 20% aller Kationen beim Durchlaufen des Dunkelraumes Zusammenstöße mit den Gasmolekülen. Noch

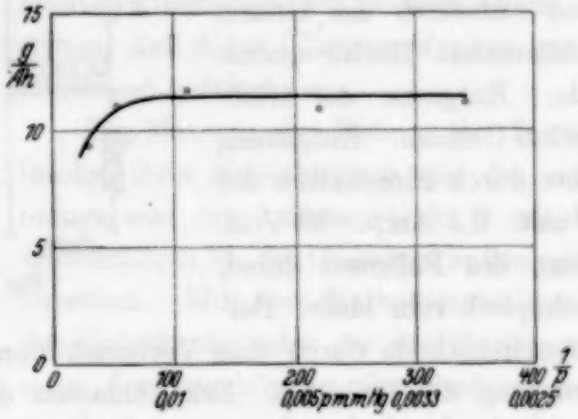


Fig. 3.

ungünstiger scheint es bei den verdampfenden Silberatomen zu liegen. Es ist jedoch folgendes zu bedenken:

Die Kationen fliegen senkrecht auf die Zerstäubungskathode zu. Treffen sie zentral auf ein Gasmolekül, so erhält dieses die gesamte Energie und fliegt seinerseits senkrecht auf die Kathode zu. Vielleicht übernimmt es außerdem auch die Ladung. Aber auch davon abgesehen ist kein Unterschied gegenüber dem Aufprall des stoßenden Kations auf die Kathode. Trifft andererseits das Kation das Gasmolekül so streifend, daß dieses die Zerstäubungskathode nicht mehr trifft, so hat es nur einen geringen Bruchteil der Energie des Kations erhalten. So erklärt sich, daß trotz 20% Zusammenstößen praktisch die gesamte Energie auf die Kathode übertragen wird*.

* Siehe auch I. Runge, ZS. f. Phys. **61**, 174, 1930.

Bei den zerstäubenden Silberatomen liegen die Verhältnisse aus anderen Gründen günstig. Selbst wenn sie beim Verdampfen nur die der mittleren Temperatur der Zerstäubungskathode von 800° abs. entsprechende Energie mitbekommen, so daß sie etwa die gleiche Energie haben wie die Gasmoleküle im Zerstäubungsraum, so haben sie doch eine Masse von 107,9 gegenüber der Masse 40 der Argonatome. Infolgedessen sind im Durchschnitt mehrere zentrale Zusammenstöße nötig, ehe sie aus der Vorwärts- in eine Rückwärtsrichtung, die auf die Kathode zurückführt, umgesteuert

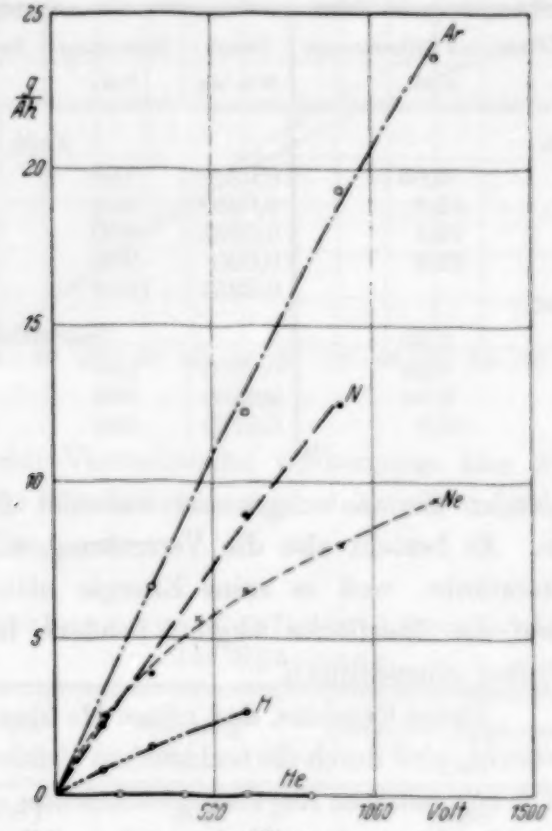


Fig. 4.

werden. Damit wird die Wahrscheinlichkeit, daß sie zur Kathode zurückgelangen, ebenfalls schon bei diesen Drucken sehr gering. Bei Zerstäubung eines leichten Metalles, z. B. Mg, Atomgewicht 27, in einem schweren Gas, z. B. Quecksilber, Atomgewicht 200, würden offenbar die Verhältnisse sehr viel ungünstiger liegen.

b) Abhängigkeit von der Zerstäubungsspannung und der Gasart. Bei den Gasen Ne, He, N_2, H_2 wurden die Drucke so gewählt, daß die mittleren freien Weglängen etwa die gleichen waren wie bei 0,01 mm Argon.

Tabelle 2 und Kurventafel 4 enthalten die Ergebnisse. Das Interessanteste ist wohl, daß He selbst bei 800 Volt keine Spur von Zerstäubung hervorruft. Bei Beginn der Versuche wurden wiederholt geringfügige Zerstäubungen gefunden. Es zeigte sich aber stets, daß Spuren von Verunreinigungen sie hervorriefen. Bei weitergetriebener Reinigung verschwanden sie völlig.

Tabelle 2. Zerstäubung von Silber in verschiedenen Gasen in Abhängigkeit von der Spannung.

Druck mm Hg	Spannung Volt	Zerstäubte Silbermenge g/Ah	Druck mm Hg	Spannung Volt	Zerstäubte Silbermenge g/Ah
Argon			**Neon**		
0,0119	300	6,66	0,0378	150	2,57
0,0162	600	12,2	0,0258	450	5,64
0,0036	900	19,3	0,0265	600	6,54
0,0038	1200	23,6	0,020	900	8,00
			0,0237	1200	9,47
Stickstoff			**Wasserstoff**		
0,0155	150	2,20			
0,0137	300	3,85	0,0202	150	0,79
0,0072	600	8,94	0,0208	300	1,51
0,0204	900	12,5	0,0122	600	2,64

Trotz der fehlenden Zerstäubung nahm während der Versuche die He-Menge stark ab. Es besteht also die Vermutung, daß das He nicht zerstäubt, weil es seine Energie nicht beim Aufprall auf die Oberfläche abgibt, sondern fähig ist, in das Silber einzudringen.

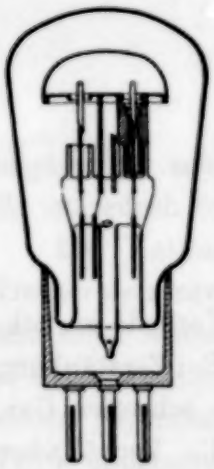


Fig. 5.

Dieses Ergebnis, daß reines He überhaupt nicht zerstäubt, wird durch die technischen Erfahrungen bestätigt. Die sogenannten Raytheongleichrichter sind Glimmlichtgleichrichter, die mit reinem He gefüllt sind. Sie haben gemäß Fig. 5 eine große pilzförmige Kathode und in deren Innerem zwei stiftförmige Anoden zur Vollweggleichrichtung. Diese aus Tantal bestehenden Stifte werden bei der Gleichrichtung abwechselnd zur Kathode und haben dann eine Scheitelspannung von über 500 Volt abzusperren. Der Glimmstrom beträgt dabei 4 mA. Ist das He völlig rein, so ist nach mehr als tausendstündigem Betrieb noch keine Spur von Zerstäubung an den Anoden zu bemerken, während sie beispielsweise bei Verwendung von Ne in kurzer Zeit durch Zerstäubung weggefressen sind.

II. Versuche mit Kupfer.

Mit Kupfer wurden einige ergänzende Versuche ausgeführt, um den Unterschied der verdampften Menge von Silber und Kupfer festzustellen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 3 und Kurventafel 6. Die Kupferscheibe war vermutlich infolge geringen thermischen Emissionsvermögens des Kupfers rotglühend. Doch fand eine thermische Verdampfung noch nicht statt. Die Glimmerscheibe auf der Rückseite der Kupferplatte blieb

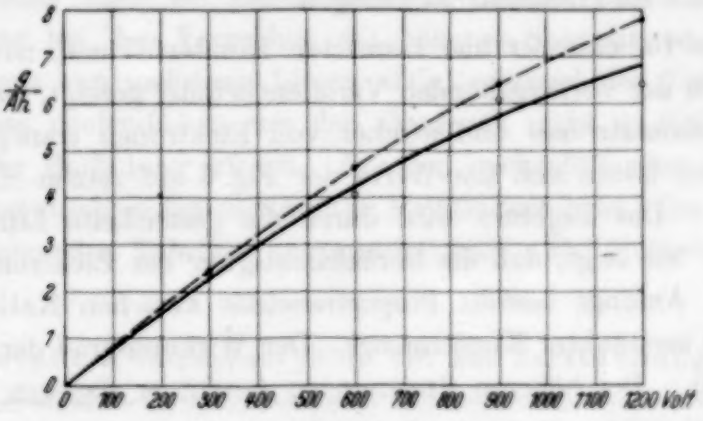


Fig. 6.

während der ganzen Versuchsreihe vollkommen klar durchsichtig. Doch zeigte sich bei der Höchstbelastung bereits ein Anstieg der zerstäubten Menge mit der Temperatur.

Tabelle 3. Zerstäubung von Kupfer in Argon in Abhängigkeit von der Spannung.

Druck mm Hg	Spannung Volt	Zerstäubte Kupfermenge g/Ah
0,0087	300	2,390
0,0081	600	4,070
0,0092	900	6,090
0,00540	1200	6,410

Es wäre schöner gewesen, wenn sich die Zerstäubung bei einer wenig über Zimmertemperatur der Zerstäubungskathode liegenden Temperatur hätte durchführen lassen. Da die Kathode ihre Wärme bei dem angewandten Verfahren aber nur durch Strahlung abgeben konnte, hätten dazu sehr geringe Zerstäubungsstromstärken, etwa von der Größenordnung 1 mA statt etwa 20 mA gewählt werden müssen. Das hätte erstens die Versuchsdauer auf das 20fache gebracht, zweitens aber — und das ist das entscheidende Hindernis — den Langmuirschen Dunkelraum auf die 4,5fache

Dicke, so daß die Störungen durch Zusammenstöße sowohl der Kationen wie der zerstäubenden Metallatome mit den Gasmolekülen unerträglich geworden wären.

III. Umrechnung auf den Kationenstrom.

Die bisherigen Ergebnisse waren sämtlich auf den Gesamtstrom der Zerstäubungskathode, also die Summe aus wirksamem Kationen- und unwirksamem Elektronenstrom bezogen.

Nun ist für eine der hier benutzten Kombinationen, nämlich Kupfer in Argon, in der vorhergehenden Veröffentlichung gezeigt, welcher Bruchteil des Gesamtstromes und welcher von Elektronen transportiert wird. Infolgedessen lassen sich die Werte der Fig. 6 auf reinen Kationenstrom umrechnen. Das Ergebnis wird durch die gestrichelte Linie der Fig. 6 dargestellt. Sie zeigt, daß die Berücksichtigung der Elektronen nicht viel ausmacht. Anfangs besteht Proportionalität zwischen Kationenaufprallenergie und zerstäubter Kupfermenge. Der Wirkungsgrad der Zerstäubung ist konstant. Bei höheren Spannungen nimmt er dagegen langsam ab.

Im vorliegenden Falle sind bei geringeren Spannungen $442 \cdot 10^3$ Wattsekunden nötig, um 1 g Kupfer zu zerstäuben. Die Verdampfungswärme von 1 g Kupfer beträgt nach Landolt-Börnstein $4{,}66 \cdot 10^3$ Wattsekunden. Der Wirkungsgrad der Zerstäubung beträgt also in diesem Falle 1,05%.

Unter der Annahme, daß der von den abgelösten Elektronen transportierte Bruchteil des Gesamtstromes bei Silber und den verschiedenen Gasen der Fig. 4 bei kleinen Spannungen ebenfalls so gering ist, daß er vernachlässigt werden kann, lassen sich auch für Silber und die Gase H_2, N_2, Ne und Ar die maximalen Wirkungsgrade der Zerstäubung bei kleinen Spannungen berechnen. Sie sind:

	Zerstäubtes Silber pro g kW-Sekunden	Verdampfungswärme kW-Sekunden	Wirkungsgrad %
H_2	720	2,16	0,30
N_2	244	2,16	0,89
Ne	244	2,16	0,89
Ar	164	2,16	1,32

v. Hippel errechnete dagegen auf Grund theoretischer Überlegungen für Silber in Wasserstoff 8,4% und in Argon 19%, also das 15- bis 28fache. Es ergibt sich hier also das Gegenteil von dem, was er fand: Der Wirkungsgrad der Zerstäubung ist recht schlecht.

Immerhin gelingt es nach dem hier angewandten Verfahren bei gleicher Stromstärke und Spannung die vielfache Silbermenge zu zerstäuben, wie im günstigsten Falle bei der gewöhnlichen Glimmentladung. Es gelang, dünne Bleche sowohl von Kupfer wie von Silber durch die Zerstäubung herzustellen. Außerdem enthält das so hergestellte Material infolge der sehr viel geringeren Gasdrucke sehr viel weniger Gase gelöst, als das mit gewöhnlicher Glimmentladung hergestellte. Doch ist die Gasaufnahme auch bei diesen geringen Drucken noch relativ sehr groß. Es war bei den Versuchen mit höheren Spannungen trotz eines Ballastvolumens von mehreren Litern nötig, während der Versuchsdauer wiederholt Gas nachzufüllen, um den Gasdruck nicht so tief sinken zu lassen, daß die Entladung erlosch. Aus den nachzufüllenden Gasmengen wurde die Gasaufnahme des zerstäubten Metalls berechnet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellt. Bei Helium, das keine

Tabelle 4. Gasadsorption bei der Zerstäubung.

Mittlerer Gasdruck	Volumen der Versuchsanordnung			Zerstäubte Silbermenge	Gebundene Gasmenge	Von 1 g zerstäubtem Silber gebundene Gasmenge
mm Hg	cm³	mA./min.	Volt	g	mg	mg
			Argon			
0,0042	2 400	382,5	900	0,156	0,058	0,372
0,0057	2 400	465	1200	0,275	0,108	0,392
			Stickstoff			
0,0133	2 280	135	150	0,005	0,026	5,20
0,0182	2 280	240	300	0,019	0,118	6,210
0,0104	2 280	895	600	0,099	0,159	1,606
0,0159	2 280	323	1200	0,270	0,239	0,885
			Neon			
0,0258	2 100	750	450	0,071	0,051	0,718
0,0303	2 400	1230	600	0,119	0,185	1,552
0,020	2 100	630	900	0,084	0,083	0,988
0,0237	2 100	405	1200	0,064	0,108	1,686
0,0219	2 100	360	1500	0,081	0,148	1,826
			Wasserstoff			
0,0202	11 380	1800	150	0,024	0,017	0,708
0,0164	11 380	552	600	0,065	0,005	0,077
			Helium			
0,0566	2 400	900	150	—	0,029	—
0,0749	2 400	1185	200	—	0,059	—
0,0771	2 400	60	600	—	0,019	—
0,0785	2 400	345	800	—	0,052	—

Zerstäubung hervorruft, ist das Gas offenbar in die Kathode eingedrungen. Die übrigen Gase dagegen dürften vorwiegend von dem zerstäubten Metall absorbiert sein.

Da nach allem, was bisher darüber bekannt geworden ist, die Erscheinung an der Kathode der Glimmentladung stark von der Gasbeladung der Kathode abhängt und diese bei 0,01 bis 0,005 mm eine andere ist, als bei 1 bis 0,1 mm, so ist bei der Übertragung der hier gewonnenen Ergebnisse auf die Zerstäubung bei der gewöhnlichen Glimmentladung Vorsicht geboten.

(Mitteilung aus dem Röhrenlaboratorium der Osram-Gesellschaft.)

Messungen am Langmuirschen Dunkelraum.

Von **A. Güntherschulze** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1930.)

Der Langmuirsche Dunkelraum wurde in einer Glühkathodenentladung von mehreren Ampere in den Gasen He, Ne, Ar, H_2 an ebenen Kathoden aus Tantal, Magnesium und Wolfram in Abhängigkeit von Gasdruck und Spannung untersucht.

Wird in eine Gasentladung eine Elektrode, eine „Sonde", hineingebracht und an ein Potential gelegt, das negativ gegen den Ort der Sonde ist, so umgibt sie sich mit einer dunklen Zone, dem Langmuirschen Dunkelraum. Dieser entsteht dadurch, daß die Elektronen der Hauptentladung durch das negative Potential ferngehalten werden, so daß in der Zone eine reine Strömung positiver Ionen übrigbleibt und daß die Anregungswahrscheinlichkeit beim Stoß positiver Ionen gegen Gasmoleküle außerordentlich viel kleiner ist als bei Elektronen. Diese Zone ist also eine Zone positiver Raumladung. Die Verhältnisse werden besonders übersichtlich und einfach, wenn a) der Gasdruck so gering ist, daß die Wirkung der in der Zone noch vorkommenden Zusammenstöße der Kationen mit den Gasmolekülen auf die Raumladung vernachlässigt werden kann, b) die Spannung so niedrig ist, daß noch keine merklichen Mengen von Sekundärelektronen durch den Stoß der positiven Kationen von der Sonde abgelöst werden, der gesamte Sondenstrom also Kationenstrom ist*.

Sind diese beiden Bedingungen erfüllt, so gilt die einfache Raumladungsgleichung

$$d^2 = \frac{\sqrt{2}}{9\pi}\sqrt{\frac{e}{M}}\cdot\frac{V^{3/2}}{j}, \tag{1}$$

wo d die Dicke des Dunkelraumes, e die Elektronenladung, M die Masse des Kations, V die Spannung im Dunkelraum und j die Stromdichte im Dunkelraum ist.

Steigt der Gasdruck, so nehmen die Zusammenstöße zu, die Kationen werden verlangsamt, also ihre Raumladungswirkung größer, d also kleiner. Es genügt schon eine kürzere Strecke, um die Raumladung aufzubauen.

* Siehe R. Seeliger, Phys. ZS. **30**, 527, 1929.

Steigt die Zahl der Sekundärelektronen, so bleibt ihre raumladungbildende Wirkung bis zu hohen Elektronenstrombruchteilen verschwindend gering, weil ihre Geschwindigkeit sehr viel größer ist als die der Kationen. Dagegen wird jetzt ein zu großes j in die Formel (1) eingesetzt. Es wird also ein zu kleines d berechnet, oder mit anderen Worten, d steigt, wenn die Sekundärelektronenemission zunimmt.

Beide Einflüsse arbeiten also gegeneinander. Beide wachsen mit steigender Spannung. Man kann sie jedoch trennen, indem man einmal bei konstanter Spannung den Gasdruck variiert, das andere Mal bei konstantem Gasdruck die Spannung.

Eine ernstliche Schwierigkeit bei den Messungen ist der Umstand, daß bei den geringen Drucken von der Größenordnung 10^{-3} mm, bei denen die Formel (1) gültig wird, das ganze Entladungsgefäß mit allen Metallteilen um so sorgfältiger entgast werden muß, als es bei den Versuchen recht heiß wird, was zu Gasabgaben führt, die ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen leicht den Betrag von 10^{-3} mm erreichen. Eine zweite Schwierigkeit ist die Tatsache, daß die Kathode sehr stark zerstäubt, so daß das Gefäß in der Nähe der Sonde bald so undurchsichtig wird, daß der Dunkelraum nicht mehr zu beobachten ist. Man kann sich hier dadurch helfen, daß man als Kathodenmaterial Metalle wählt, die normalerweise mit einer Oxydschicht bedeckt sind, die sehr schwer zerstäubt, so daß man während der langsamen Zerstäubung der Oxydschicht genügend Zeit zu den Messungen findet. Solche Metalle sind Ta, Mg, W.

Andererseits läßt sich der Dunkelraum in geeigneten Gefäßen sehr genau messen.

Es wurden deshalb Messungen am Langmuirschen Dunkelraum in verschiedenen Gasen und mit verschiedenen Kathoden durchgeführt, um festzustellen, erstens, von welchem Druck an die Gleichung (1) gilt, und zweitens, einen wie großen Bruchteil des Gesamtstromes der Sekundärelektronenstrom ausmacht.

Wichtig ist die Dimensionierung von Sonde und Glasgefäß. Wählt man eine ebene Sonde in einem viel größeren Gefäß, so werden die Störungen durch die Zerstäubung geringer. Dafür ist die Stromdichte an den Rändern größer als in der Mitte und der Dunkelraum bekommt eine konvexe Oberfläche. Läßt man dagegen die Sonde rings am Glase anliegen, so ist die Stromdichte außen geringer als in der Mitte und die Oberfläche des Dunkelraums wird konkav.

Wählt man statt dessen die Sonde ein wenig kleiner als den Glasrohrdurchmesser, so gleichen sich beide Einflüsse nahezu aus und die Dunkelraumkante wird fast völlig eben. Fig. 1 ist eine Photographie des Langmuirschen Dunkelraumes in Argon. Fig. 2 gibt die benutzte Gefäßform wieder.

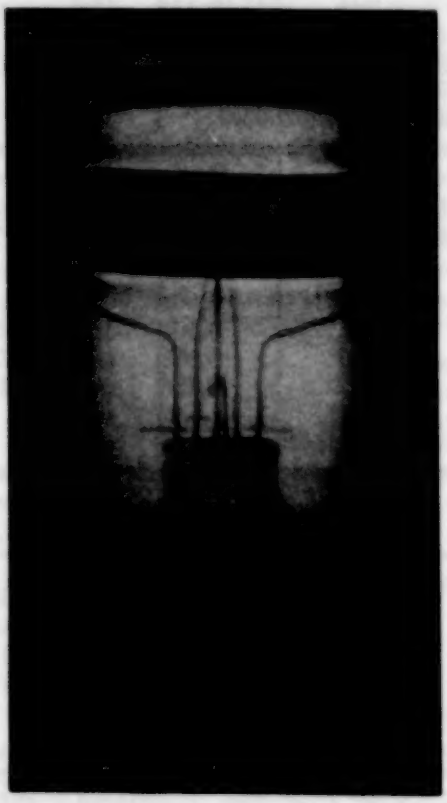


Fig. 1.

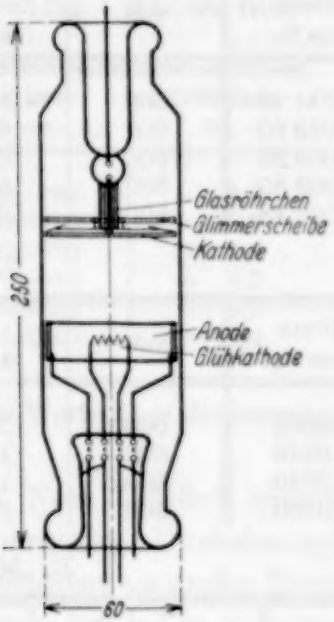


Fig. 2.

I. Messungen über die Abhängigkeit des Dunkelraumes vom Gasdruck. Tabelle 1 zeigt, daß sich bei Tantal und Helium mit abnehmendem Druck die gemessenen und berechneten Werte einander nähern. Unter 0,03 mm Hg konnte in dem benutzten Gefäß der Druck nicht verringert werden, ohne daß die Entladung erlosch.

Bei Magnesium in Argon und Neon ist die Druckänderung innerhalb der angewandten Grenzen ohne wesentlichen Einfluß. Die gemessene Dunkelraumdicke ist stets ein gut Teil größer als die berechnete, ein deutliches Zeichen dafür, daß an Magnesium ein wesentlicher Bruchteil des Gesamtstromes durch abgelöste Elektronen transportiert wird. Das in die Rechnung eingesetzte j ist also zu groß, infolgedessen d zu klein.

Tabelle 1. Dunkelräume unter dem Einfluß des Druckes.

A. Tantal in Helium.

Druck mm Hg	Volt	j mA/cm²	d ber. cm	d gem. cm	Differenz %
0,657	600	2,26	1,230	0,723	— 70,0
0,435	600	0,764	0,726	0,512	— 41,8
0,123	600	0,794	0,711	0,654	— 8,7
0,033	600	0,677	0,771	0,677	— 13,9

B. Magnesium in Argon.

Druck mm Hg	Volt	j mA/cm²	d ber. cm	d gem. cm	Differenz %
0,044 90	600	0,826	0,392	0,467	+ 16,0
0,023 60	600	0,720	0,420	0,508	+ 17,3
0,009 36	600	0,830	0,392	0,503	+ 22,0
0,003 80	600	0,720	0,420	0,578	+ 27,4
0,002 18	600	0,611	0,457	0,650	+ 29,7

C. Magnesium in Neon.

Druck mm Hg	Volt	j mA/cm²	d ber. cm	d gem. cm	Differenz %
0,0962	600	1,508	0,346	0,501	+ 30,9
0,0470	600	1,339	0,367	0,581	+ 58,3
0,0240	600	1,594	0,342	0,580	+ 41,0
0,0100	600	0,70	0,508	0,961	+ 47,1

D. Magnesium in Wasserstoff.

Druck mm Hg	Volt	j mA/cm²	d f. H_2 ber. cm	d f. H ber. cm	d gem. cm	Differenz % H_2	Differenz % H
0,1750	600	1,90	0,546	0,459	0,431	— 26,7	— 6,5
0,0804	600	2,421	0,484	0,406	0,481	— 0,6	+ 15,6
0,0178	600	0,524	1,040	0,874	0,981	— 5,5	+ 11,4

Bei Magnesium in Wasserstoff sind die mit H_2 berechneten Werte größer als die gemessenen, während sie nach dem Vorstehenden kleiner sein sollen. Wird jedoch mit H gerechnet, so werden die berechneten Werte in Übereinstimmung mit den anderen Messungen kleiner als die gemessenen. Es scheinen also die Kationen in diesem Falle im wesentlichen aus H, nicht aus H_2 zu bestehen.

II. Abhängigkeit von der Spannung. Tabelle 2 zeigt, daß sowohl in Argon als auch in Neon bei kleineren Spannungen die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten recht gut ist.

Tabelle 2.

A. Wolfram in Argon bei 0,004 22 mm Hg. Mittlere freie Kationenweglänge 4,8 cm.

Volt	j mA/cm²	d ber. cm	d gem. cm	Differenz %
200	0,721	0,185	0,191	+ 3,1
400	0,743	0,305	0,307	+ 0,65
700	0,934	0,414	0,430	+ 3,7
1000	0,694	0,629	0,688	+ 8,6
1500	0,786	0,800	0,916	+ 12,7
2000	0,502	1,238	1,364	+ 9,2

B. Wolframkathode in Neon bei 0,0178 mm Hg. Mittlere freie Kationenweglänge 2,3 cm.

Volt	j mA/cm²	d ber. cm	d gem. cm	Differenz %
300	1,54	0,2033	0,1980	— 2,7
600	1,51	0,3460	0,3710	— 6,7
900	1,44	0,4820	0,5220	+ 7,7
1200	1,38	0,6100	0,6610	+ 7,7
1500	1,22	0,7640	0,8320	+ 8,2
2000	1,06	1,0190	1,1910	+ 14,4

Bei höheren Spannungen steigen die gemessenen Werte über die berechneten mehr und mehr hinaus.

III. Einfluß des Kathodenmaterials. Nach Tabelle 3 nimmt bei Mg der Unterschied zwischen gemessener und berechneter Dunkelraumdicke mit der Spannung sehr stark zu. Es wird also offenbar ein großer Bruchteil des Gesamtstromes an einer Magnesiumkathode bei hohen Spannungen von abgelösten Elektronen transportiert.

Tabelle 3.

Magnesiumkathode in Argon bei 0,005 64 mm Hg. Mittlere freie Kationenweglänge 3,6 cm.

Volt	j mA/cm²	d ber. cm	d gem. cm	Differenz %
200	1,16	0,146	0,162	+ 9,9
400	1,35	0,226	0,280	+ 19,3
600	1,33	0,307	0,412	+ 25,4
800	1,42	0,371	0,569	+ 34,8
1000	1,48	0,431	0,746	+ 42,2
1200	1,71	0,459	0,872	+ 47,4

(Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.)

Zur Frage der Deutung des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums.

Von **W. Finkelnburg** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. April 1930.)

Die Winans-Stueckelbergsche Theorie des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums wird an Hand aller gesicherten experimentellen Ergebnisse, besonders der Anregungsspannung von 12,6 Volt und der eng begrenzten Anregungsfunktion des Kontinuums diskutiert. Der Wert der Anregungsspannung läßt sich deuten durch die Hypothese eines „kritischen" Schwingungszustandes des für die Emission maßgebenden $2\,^3\Sigma$-Terms, durch die auch die Druckabhängigkeit des Kontinuums erklärt werden kann. Die engbegrenzte Anregungsfunktion wird mit einem analogen Fall im He-Atomspektrum in Zusammenhang gebracht.

Auf die lange Geschichte und die große Zahl der Untersuchungen über die Deutung des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums braucht hier nicht eingegangen zu werden, da sie kürzlich* eingehend geschildert worden ist.

Hier soll nur versucht werden, die gesicherten experimentellen Ergebnisse, die jetzt durch eine neue Bestimmung der Anregungsspannung und Einzelheiten der Anregungsfunktion nach der Anregungsdispersionsmethode ergänzt werden, an Hand der Hypothese von Winans und Stueckelberg**, die augenblicklich den einzigen noch nicht widerlegten Deutungsversuch darstellt, zu diskutieren. Das dürfte deshalb nicht wertlos sein, weil die Verfasser selbst ihre Hypothese nur recht kurz dargestellt haben, und weil wir jetzt durch unsere genaue Kenntnis der in Frage kommenden Terme des Wasserstoffmoleküls und durch neue experimentelle Ergebnisse in der Lage sind, festzustellen, wie die ursprüngliche einfachste Hypothese abgeändert bzw. verfeinert werden muß, und welche Prüfungsmöglichkeiten sich uns bieten.

In Fig. 1 ist das Termschema des H_2-Moleküls, das die Grundlage zur Erklärung des Kontinuums bildet, nach dem augenblicklichen Stand unserer Kenntnis dargestellt, und zwar nur mit den für uns in Frage

---

* W. Finkelnburg, Kontinuierliche Gasspektren. Phys. ZS. **31**, 1, 1930; siehe dort auch die gesamte Literatur.

** J. G. Winans und E. G. C. Stueckelberg, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 867, 1928.

kommenden gesicherten Termen, deren Zuordnung zueinander einwandfrei festzustehen scheint. Der linke Teil der Fig. 1 zeigt einige der auf dem Grundterm sich aufbauenden Systeme, die wir, im Gegensatz zu unserer früheren Deutung*, jetzt als Singulettsystem ansprechen müssen. Die rechte Seite zeigt das sogenannte Balmerbandenspektrum (α-, β-, γ-, δ-Banden und $3\,^3\Sigma \rightarrow 2\,^3\Sigma$-Übergang), das, obwohl die Frage noch nicht geklärt ist, als Triplettsystem bezeichnet sei, was mit der Deutung des Kontinuums

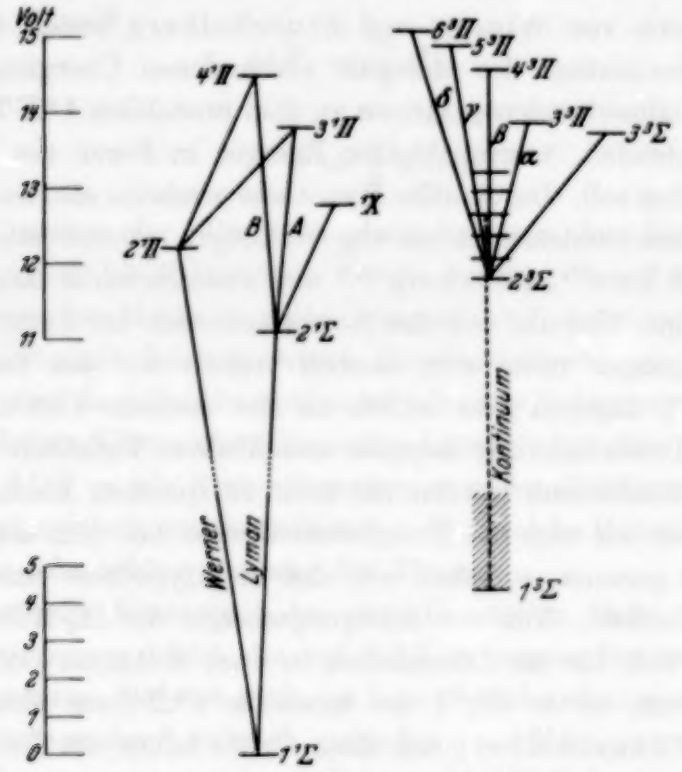


Fig. 1. Termschema des Wasserstoffmoleküls.

in Übereinstimmung steht. Über dem $2\,^3\Sigma$-Elektronenterm sind die ersten, intensiv auftretenden Kernschwingungsniveaus dieses Terms eingezeichnet.

Die Hypothese von Winans und Stueckelberg baut sich nun auf zwei Tatsachen auf:

Erstens haben Heitler und London** berechnet, daß der neben dem bekannten $1\,^1\Sigma$-Grundterm des Wasserstoffmoleküls noch zu erwartende $1\,^3\Sigma$-Term unstabil ist — seine Potentialkurve besitzt kein Minimum —, so daß bei einem Übergang des Moleküls in diesen Term Dissoziation erfolgen muß.

---

* W. Finkelnburg und R. Mecke, ZS. f. Phys. **54**, 198, 597, 1929.
** W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927.

Zweitens hat die Bandenanalyse des H_2-Spektrums* ergeben, daß, wie Fig. 1 zeigt, die als Balmerbandenspektrum bekannte Gruppe von Bandensystemen, deren gemeinsamer Endterm der $2\,^3\Sigma$-Term ist, im Gegensatz zu den übrigen Systemen des H_2-Spektrums keinen Anschluß an einen Grundterm besitzt. Wenn man das Balmerbandenspektrum nun als Triplettsystem auffaßt, ist das Nichtvorhandensein eines Übergangs zum Grundterm klar, weil der zugehörige Grundterm eben jener unstabile $1\,^3\Sigma$-Term wäre.

Die Theorie von Winans und Stueckelberg besagt nun, daß bei allen mit Dissoziation des Moleküls verbundenen Übergängen von den Termen des Balmerbandenspektrums zu dem unstabilen $1\,^3\Sigma$-Term ein Teil der frei werdenden, ungequantelten Energie in Form des Kontinuums emittiert werden soll. Durch diese Hypothese erscheint also das Kontinuum mit dem Balmerbandenspektrum eng verknüpft. Damit stimmt die von Gehrcke und Lau**, Herzberg*** und anderen schon lange gefundene Erscheinung gut überein, daß das Kontinuum sich bei Änderung der Anregungsbedingungen meist sehr ähnlich verhält wie das Balmerbandenspektrum****, dagegen ganz anders als das restliche Viellinienspektrum. Auf das bei Druckänderung dagegen verschiedene Verhalten von Balmerbanden und Kontinuum werden wir noch zu sprechen kommen.

Betrachten wir nun die Energieverhältnisse bei dem angenommenen Prozeß etwas genauer, so sehen wir, daß die Hypothese eine Dreiteilung der Energie fordert. Von der Anregungsenergie des H_2-Moleküls werden zunächst 4,4 Volt für die Dissoziation in zwei H-Atome verbraucht (um dies anzudeuten, ist in Fig. 1 der unstabile $1\,^3\Sigma$-Term ähnlich wie bei Winans und Stueckelberg um diese Größe höher als der $1\,^1\Sigma$-Grundterm eingezeichnet worden), während der Rest zum Teil als Kontinuum ausgestrahlt, zum Teil in kinetische Energie der auseinanderfliegenden Atome verwandelt wird. Daß auch dieser letzte Teil einen recht erheblichen Betrag ausmachen muß, zeigt eine kurze Rechnung.

Wie wir gleich sehen werden, beträgt die Anregungsspannung des Kontinuums 12,6 Volt, wovon 4,4 Volt als Dissoziationsenergie verbraucht werden, so daß noch 8,2 Volt übrigbleiben. Da das Intensitätsmaximum

---

* W. Finkelnburg und R. Mecke, l. c.

** E. Gehrcke und E. Lau, Ber. Berl. Akad 1923, S. 242, Nr. 24 und Ann. d. Phys. **76**, 673, 1925.

*** G. Herzberg, Ann. d. Phys. **84**, 565, 1927.

**** In den genannten Arbeiten ist meist von den Fulcherbanden die Rede, weil gewöhnlich nur das auch Fulcherspektrum genannte α-System beobachtet wurde und nicht das ganze Balmerbandenspektrum.

des Kontinuums bei 2500 Å zu liegen scheint, wird am häufigsten der entsprechende Energiebetrag von 40000 $cm^{-1} \sim 5$ Volt ausgestrahlt, so daß ein Rest von 3,2 Volt in kinetische Energie der dissoziierenden Atome verwandelt werden muß. Bei den Prozessen, die zur Emission des langwelligen, im Sichtbaren liegenden Teiles des Kontinuums führen, verschiebt sich die Rechnung noch mehr zugunsten der kinetischen Energie. Das bedeutet aber, daß mit dem Prozeß der Ausstrahlung des Kontinuums auch das Auftreten sehr schnell bewegter H-Atome im Gas verbunden ist. Aus der einfachen Formel

$$e \cdot V = \frac{m}{2} v^2$$

erhalten wir

$$v = \sqrt{2 \frac{e}{m} V}$$

und nach Einsetzen der Werte Geschwindigkeiten der Atome von der Größenordnung 10^6 bis 10^7 cm/sec. Da die bei dem Prozeß entstehenden, so schnell bewegten H-Atome nicht angeregt sind, kann man die durch ihre Geschwindigkeit hervorgerufene Dopplerverbreiterung nicht direkt beobachten, es sei denn in Absorption mittels eines Vakuumspektrographen an den im fernen Ultraviolett liegenden Lymanlinien, für die sich nach der Formel $\Delta\lambda/\lambda = v/c$ Verbreiterungen von der Größenordnung einer halben Ångströmeinheit errechnen lassen. Eine solche Untersuchung wäre natürlich eine sehr schöne Prüfung der Theorie.

Eine wertvolle Ergänzung des experimentellen Materials über das Wasserstoffkontinuum bildet die auf 0,2 Volt genaue Bestimmung seiner Anregungsspannung, die jetzt nach der Lau-Reichenheimschen Methode der Anregungsdispersion* möglich geworden ist. Horton und Davies** hatten die Anregungsspannung früher zu 12,6 Volt bestimmt, Lau*** gleich der der Linie H_β zu 12,7 Volt, während die neueste Bestimmung durch Kaplan**** den Wert 11,6 Volt ergeben hatte. Aus den Anregungsdispersionsaufnahmen, die mir die Herren E. Lau und O. Reichenheim freundlichst zur Verfügung stellten (s. Fig. 2), ergab sich dagegen klar, daß der Wert 11,6 viel zu niedrig liegt, und unter Berücksichtigung der Intensitätskorrektion ergab sich die Anregungsspannung des Kontinuums zu 12,6 Volt†.

---

* E. Lau und O. Reichenheim, Naturwiss. **18**, 86, 1930; Eingehender: W. Finkelnburg, E. Lau und O. Reichenheim, ZS. f. Phys. **61**, 782, 1930.

** F. Horton und C. A. Davies, Phil. Mag. **46**, 872, 1923.

*** E. Lau, Ann. d. Phys. **77**, 183, 1925.

**** J. Kaplan, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 760, 1927.

† Siehe auch E. Lau und O. Reichenheim, Ann. d. Phys. (im Druck).

Durch unsere Bestimmung der Anregungsspannung ist zunächst ein Beweis erbracht, der bisher so eindeutig wohl noch nicht gelungen ist, daß nämlich das Kontinuum keinesfalls dem H_2^+ zuzuschreiben ist. Im Prinzip wäre es ja doch möglich gewesen, daß die Anregung zur Emission des Kontinuums vom Grundzustand des H_2^+-Ions aus erfolgte. Daß dies nicht der Fall ist, ergibt sich klar aus der verwandten Methode der Anregungsdispersion, da am Anfang der positiven Säule H_2^+-Ionen nicht vorhanden sein können.

Wie läßt sich nun das Ergebnis im Rahmen der Theorie von Winans und Stueckelberg erklären?

Nach dieser Deutung muß natürlich die Anregungsspannung des kontinuierlichen Spektrums gleich der derjenigen Terme sein, von denen aus der Übergang zu dem unstabilen $1\,^3\Sigma$-Term stattfinden soll. In erster

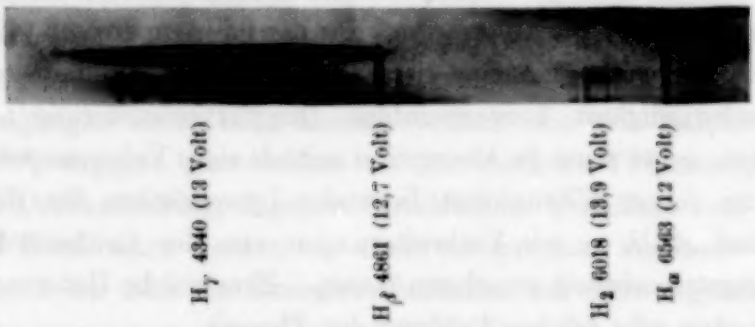


Fig. 2. Anregungsdispersions-Aufnahme des Kontinuums.

Linie kommt hierfür also der Endterm der Balmerbanden, der $2\,^3\Sigma$-Term, in Frage. Zur Zeit der Veröffentlichung ihrer Hypothese lagen Winans und Stueckelberg nun noch keine gesicherten Termwerte vor, so daß sie den fraglichen $2\,^3\Sigma$-Term in die ihnen richtig erscheinende Gegend verlegen konnten, ohne sich in Widerspruch mit gesicherten Ergebnissen zu setzen.

Wir müssen jetzt genauer rechnen. Finkelnburg und Mecke* haben in ihrer Bandenanalyse den Absolutwert unseres $2\,^3\Sigma$-Terms (dort noch $2\,^1S$ genannt) zu 96000 angegeben, und die Prüfung mittels der Anregungsspannungsbestimmung** hat ergeben, daß dieser Wert gleich 11,84 Volt jedenfalls innerhalb 0,1 Volt richtig ist. Die Minimalanregungsspannung des Kontinuums haben wir aber zu 12,6 Volt bestimmt, d. h. sie liegt etwa 0,8 Volt $\sim 6500\,\mathrm{cm}^{-1}$ höher als der $2\,^3\Sigma$-Term. Das heißt aber nach der Theorie, daß mindestens der dritte Kernschwingungszustand des

* W. Finkelnburg und R. Mecke, l. c.
** W. Finkelnburg, E. Lau und O. Reichenheim, l. c.

$2\,^3\Sigma$-Terms, der 7160 cm^{-1} über dem Elektronenterm liegt, angeregt sein muß, ehe es zur Emission des Kontinuums kommen kann.

Eine Erklärung dieses „kritischen" dritten Kernschwingungszustandes können wir noch nicht geben, was zweifellos eine bedeutende Schwierigkeit für die Theorie von Winans und Stueckelberg darstellt. Man könnte zunächst daran denken, die Erklärung in einem der Prädissoziation verwandten Resonanzvorgang zu suchen, der von einem in der Höhe von 12,6 Volt liegenden anderen Elektronenterm ausgehen müßte. Ein Blick auf die Termfigur zeigt aber, daß außer dem wenig intensiven, noch nicht sicher gedeuteten X-Term kein H_2-Term in Frage kommt, und auch der in gleicher Höhe liegende obere Term der Balmerlinie H_β, der vierquantige H-Atomterm, kann hier zweifellos außer Betracht gelassen werden, da andernfalls die übrigen intensiveren Balmerlinien die gleiche Rolle spielen müßten. Auch ein Fremdgasterm gleicher Größe, der für die Anregung in Frage kommen könnte, existiert nicht. Den Hauptgrund gegen eine solche Deutung aber bildet die Tatsache, daß eine solche Resonanzstörung, wenn sie vorhanden wäre, sich auch in den Balmerbandensystemen zeigen müßte, wo von einer Bevorzugung oder irgendwelcher Störung des dritten Kernschwingungszustandes unseres $2\,^3\Sigma$-Terms nichts zu finden ist. Auf eine letzte Möglichkeit der Erklärung der 12,6 Volt-Anregung wollen wir noch hinweisen, nämlich die, daß der Anfangsterm des Kontinuums gar nicht der $2\,^3\Sigma$-Term, sondern ein noch nicht gefundener, bei 12,6 Volt liegender neuer Term ist. Auch diese Möglichkeit möchten wir aber für äußerst unwahrscheinlich halten.

Wollen wir trotz dieser Schwierigkeiten bei der Winans-Stueckelbergschen Theorie bleiben — und eine andere haben wir nicht —, so müssen wir zunächst ohne jede Erklärung annehmen, daß die Kernschwingungserregung, durch die der $2\,^3\Sigma$-Term ein wenig von seiner Stabilität verliert, erst den Anstoß zu dem Übergang in den $1\,^3\Sigma$-Term, d. h. zur Dissoziation, gibt. Das würde allerdings bedeuten, daß der $2\,^3\Sigma$-Term bei unerregter Kernschwingung metastabil wäre.

Unter Benutzung dieser Deutung der Anregungsspannungsmessung können wir jetzt auch eine Erscheinung erklären, die die ursprüngliche Hypothese von Winans und Stueckelberg in keiner Weise zu deuten vermochte und die deshalb als Argument gegen sie angeführt werden mußte, nämlich die Druckabhängigkeit des Kontinuums und die sich dabei zeigende scheinbare Unabhängigkeit* vom Balmerbandenspektrum. Man findet

* Siehe u. a. E. Gehrcke und E. Lau, Ber. Berl. Akad. 1923, S. 242, Nr. 24 und Ann. d. Phys. **76**, 673, 1925.

nämlich stets bei niedrigen Drucken in der Entladungsröhre das Kontinuum gegenüber dem Balmerbandenspektrum relativ schwach, bei hohem Druck dagegen steigt die Intensität des Kontinuums gegenüber den Banden stark an.

Die Deutung ergibt sich nach unserer Vorstellung ganz zwanglos. Bei geringem Gasdruck in der Röhre haben wir infolge der möglich werdenden höheren Elektronengeschwindigkeiten im Vergleich zu höherem Druck eine Bevorzugung der Anregung der höheren, drei- und vierquantigen Terme. Von diesen aus finden nun (s. Fig. 1, rechts) unter Emission der Balmerbanden Übergänge zu dem $2\,^3\Sigma$-Term statt, und zwar, wie die Intensitätsverteilung in den Bandensystemen zeigt, vorwiegend zu den niedrigeren Kernschwingungszuständen dieses Terms. Nach unserer Deutung der Anregungsspannung muß aber mindestens der dritte Schwingungszustand des $2^3\Sigma$-Terms angeregt sein, ehe Emission des Kontinuums stattfinden kann. Das bedeutet, daß das Kontinuum bei niedrigem Druck nur entsteht im Anschluß an die selteneren Übergänge von den höheren Elektronentermen zu den höheren Kernschwingungsniveaus des $2\,^3\Sigma$-Terms und durch die bei niedrigem Druck auch seltenere direkte Stoßanregung dieser Niveaus.

Bei hohem Druck in der Röhre (einige Millimeter und mehr) verschieben sich die Verhältnisse wesentlich. Einmal sind nämlich infolge der kleineren freien Weglängen die geringen Elektronengeschwindigkeiten bevorzugt, und damit ist eine direkte Anregung des $2\,^3\Sigma$-Terms wahrscheinlicher als bei niedrigem Druck, wodurch schon die Balmerbanden gegenüber dem Kontinuum geschwächt werden. Zweitens aber besteht bei steigendem Druck eine immer größere Wahrscheinlichkeit, daß den direkt durch Stoß oder indirekt durch Übergang aus höheren Elektronentermen entstandenen $2\,^3\Sigma$-Molekülen, bei denen der kritische Kernschwingungszustand noch nicht angeregt ist, bei Stößen mit anderen Atomen oder Molekülen die geringe zur Anregung des kritischen Schwingungsterms noch erforderliche Energie übertragen wird und dann sofort Emission des Kontinuums stattfindet. Auf diese Weise läßt sich also die Druckabhängigkeit befriedigend erklären.

Eine Diskussion der in letzter Zeit wieder verschiedentlich untersuchten Veränderungen in der Intensitätsverteilung des Kontinuums bei Anregungsänderungen* an Hand der Theorie läßt sich augenblicklich noch nicht durchführen, weil zu wenig Quantitatives und im einzelnen Präzises über diese Effekte bekannt ist.

* Für alle Einzelheiten und Literaturhinweise muß wieder auf den Bericht des Verfassers, ZS. f. Phys. **31**, 1, 1930, verwiesen werden.

Auch die absolute Intensitätsverteilung des Kontinuums über die Wellenlängenskale kann augenblicklich noch nicht als exakte Prüfung herangezogen werden, obwohl sie experimentell neuerdings für den Bereich 4500 bis 2500 Å von Hukumoto* im Anschluß an das Unterwasserfunkenspektrum und damit indirekt an das Spektrum des schwarzen Strahlers bestimmt worden ist. Hukumoto fand bei seiner Untersuchung ein bei etwa 2500 Å liegendes Intensitätsmaximum, dessen Intensität gleich der zehnfachen des Kontinuums bei 4500 Å sein soll. Dieses Ergebnis stimmt in erster Näherung mit der von Winans und Stueckelberg auf Grund eines wellenmechanischen Ansatzes von Condon roh berechneten Intensitätsverteilung überein. Um eine genaue Prüfung zu ermöglichen, müßte diese Berechnung jedoch wiederholt werden unter Berücksichtigung der Notwendigkeit der Anregung des kritischen Kernschwingungszustandes sowie vielleicht auch der besonderen Anregungsfunktion des Kontinuums, auf die wir jetzt eingehen wollen.

Unsere Anregungsdispersionsaufnahmen zeigen nämlich, daß das Kontinuum nicht wie die Bandenlinien von seinem der Anregungsgrenze bei 12,6 Volt entsprechenden oberen Ende an sich ziemlich weit nach unten, d. h. in das Gebiet höherer Anregung erstreckt, sondern daß es unter normalen Bedingungen (s. Fig. 2) wie eine Wolke über dem Viellinienspektrum schwebt, also eine deutliche obere Voltgrenze besitzt, die bei 13,9 Volt zu liegen scheint. Unter bestimmten Versuchsbedingungen scheint zwar bei noch höherer Anregung noch einmal ein schwaches Kontinuum aufzutreten, auf das wir noch zurückkommen werden, doch ändert dieses an der deutlichen 13,9 Volt-Grenze des starken Kontinuums nichts.

Um die Erscheinung überblicken zu können, müssen wir uns zunächst klar machen, daß unsere aus der Anregungsdispersion erschlossenen Voltwerte die Werte der schnellsten Elektronen an der betreffenden Stelle der Röhre darstellen. Denn der obere Rand des Kontinuums zeigt uns z. B., daß hier zum erstenmal Elektronen der Geschwindigkeit 12,6 Volt auftreten, die Anregung bewirken. Zweifellos sind aber auch Elektronen geringerer Geschwindigkeit an derselben Stelle vorhanden. Wenden wir die gleiche Überlegung auf die obere Anregungsgrenze bei 13,9 Volt an, so müssen wir sagen, daß das Kontinuum von Elektronen der Geschwindigkeit größer oder gleich 13,9 Volt nicht mehr angeregt wird, daß die obere Grenze also um einen nicht bestimmbaren Betrag unter 13,9 Volt liegt, während die untere Grenze gleich 12,6 Volt ist.

---

* Y. Hukumoto, Science Rep. Tohoku Univ. **18**, 585, 1929.

Daß die obere Voltgrenze unter 13,9 Volt liegt, muß zunächst nach der Theorie bedeuten, daß die höheren, drei- und vierquantigen Terme an der Emission dieses Kontinuums nicht beteiligt sind, mit Ausnahme vielleicht des bei 13,77 Volt liegenden $3\,^3\Sigma$-Terms, dessen Übergänge $3\,^3\Sigma \rightarrow 2\,^3\Sigma$ aber so wenig intensiv sind, daß der Term, selbst wenn er in Frage käme, kaum eine Rolle spielen könnte.

Über diese Termbegrenzung hinaus aber bedeutet das Auftreten der oberen Anregungsspannungsgrenze eine ganz neue Erscheinung. Um sie zu verstehen, müssen wir kurz auf die bekannte Erklärung des Elektronenstoßprozesses zurückgehen. Ein Elektron, das eine gewisse Geschwindigkeit besitzt, stößt mit einem Atom oder Molekül zusammen. Sobald dabei die kinetische Energie des stoßenden Elektrons größer ist als die Anregungsenergie des untersten Niveaus des Atoms oder Moleküls, wird der bisher elastische Stoß unelastisch und ein der Anregungsenergie des betreffenden Zustandes entsprechender Energiebetrag wird auf das Atom bzw. Molekül übertragen, während die Restenergie dem Elektron als kinetische Energie verbleibt. Eine Fortführung dieser Überlegung führt uns zu der experimentell auch bestätigten Tatsache, daß eine bestimmte Linie eines Spektrums von Elektronen mit der kinetischen Energie größer oder gleich der Anregungsenergie der Linie angeregt wird. Erst bei Elektronengeschwindigkeiten, deren Energie weit über der betreffenden Anregungsstufe des Atoms oder Moleküls liegt, nimmt die Zahl der Elektronenstöße, bei denen Stoßanregung erfolgt, die sogenannte Quantenausbeute, wieder ab. Die Kurve, die die Abhängigkeit dieser Quantenausbeute von der Elektronengeschwindigkeit zeigt, nennt man nach Seeliger Anregungsfunktion. In der Regel erfolgt, soweit bisher bekannt, der Abfall der Anregungsfunktion nach größeren Elektronengeschwindigkeiten zu erst so spät, daß er bei den benutzten Versuchsbedingungen nur schwer zu beobachten wäre. Die bei dem kontinuierlichen Wasserstoffspektrum von uns gefundene Erscheinung läßt sich also am einfachsten beschreiben, wenn wir sagen, daß das Wasserstoffkontinuum eine besonders engbegrenzte Anregungsfunktion mit frühem Abfall nach größeren Elektronengeschwindigkeiten zu besitzt. Eine Photometrierung des Kontinuums auf einer Anregungsdispersionsaufnahme in Richtung der Linien würde uns direkt ein ungefähres Bild der Anregungsfunktion geben.

Diese Erscheinung der engbegrenzten Anregung des Kontinuums ist früher schon zweimal festgestellt worden, und zwar 1923 von Horton und Davies* nach einer Elektronenstoßmethode und 1925 von Gehrcke

* F. Horton und A. C. Davies, Phil. Mag. **46**, 872, 1923.

und Lau* nach der Methode des gebremsten Kathodenstrahls. Die reproduzierten Kurven in der letzten Arbeit geben ein klares Bild der Anregungsfunktion des Kontinuums und stützen in schöner Weise unsern Anregungsdispersionsbefund.

Wie ist nun die Besonderheit der Anregungsfunktion des Kontinuums zu erklären?

In der Literatur findet sich vor allem ein Fall, in dem eine ebenso engbegrenzte Anregungsfunktion festgestellt worden ist und dessen Übertragung auf unser Problem wegen der vielfachen Analogien besonders verlockend ist: das ist die von Dymond** untersuchte Anregungsfunktion des metastabilen $2\,^3S$-Terms im Heliumatomspektrum. Das He-Spektrum besteht bekanntlich wie das H_2-Spektrum aus zwei völlig getrennten Termsystemen, von denen das eine, das Triplettsystem, auch Orthospektrum genannt, keinen Grundterm besitzt, sondern nur einen metastabilen $2\,^3S$-Term, dem im H_2-Spektrum der $2\,^3\Sigma$-Term des Balmerbandenspektrums entspricht. Bei der Anregung dieses $2\,^3S$-He-Terms durch Elektronenstoß vom $1\,^1S$-Grundterm des Singulettsystems aus wird nun das Auswahlgesetz, das Übergänge zwischen Singulett- und Triplettsystem verbietet, gewaltsam durchbrochen, und das scheint sich durch die engbegrenzte Anregungsfunktion auszudrücken. Ein ähnlicher Fall liegt bei der Anregung $1\,^1S \rightarrow 2\,^3P_0$ im Hg-Spektrum vor, wo ebenfalls ein enger Anregungsbereich gefunden worden ist. Nach Franck und Jordan*** „scheint allgemein die Anregungswahrscheinlichkeit für solche Übergänge nur in einem engen Geschwindigkeitsbereich der Elektronen unmittelbar nach Überschreiten der erforderlichen Mindestenergie merklich von Null verschieden zu sein".

Durch den Analogieschluß von der Elektronenstoßanregung $1\,^1S \rightarrow 2\,^3S$ im He-Spektrum auf den Prozeß $1\,^1\Sigma \rightarrow 2\,^3\Sigma$ im H_2-Spektrum****, der der Theorie von Winans und Stueckelberg durchaus entspricht, läßt sich also die engbegrenzte Anregungsfunktion des Kontinuums vom $2\,^3\Sigma$-Term aus gut verstehen.

---

* E. Gehrcke und E. Lau, Ann. d. Phys. **26**, 673, 1925.

** E. G. Dymond, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 291, 1925.

*** J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Handb. d. Phys. XXIII, S. 676.

**** Ein Analogieschluß vom He-Atom auf das H_2-Molekül erscheint deshalb berechtigt, weil beide zwei Kerne und zwei Elektronen besitzen. Durch Zusammenführen der Kerne des H_2-Moleküls würden wir dieses in ein dem He-Atom entsprechendes System überführen, wobei jedenfalls der $2\,^3\Sigma$-Term des H_2-Moleküls in den $2\,^3S$-Term des He-Atoms übergehen würde.

Dieser Hypothese steht aber eine Schwierigkeit entgegen, die ihr ihre Beweiskraft zunächst zu nehmen scheint, nämlich die Tatsache, daß die Linien der Balmerbandensysteme, deren obere Terme auch unter Durchbrechung des Verbots $1\,^1\Sigma \rightarrow 3\,^3\Pi$, $1\,^1\Sigma \rightarrow 4\,^3\Pi$ usw. angeregt werden, auf den Anregungsdispersionsaufnahmen keine zweite Anregungsgrenze zeigen, so daß ihre Anregungsfunktion nicht so engbegrenzt erscheint.

Es besteht aber die Möglichkeit, daß diese Erscheinung nur vorgetäuscht wird. Die Untersuchung der Anregungsdispersionsaufnahmen hat nämlich ergeben, daß auch in Richtung höherer Geschwindigkeiten der Elektronen deren obere Grenze, d. h. der Punkt des ersten Auftretens von Elektronen einer gewissen Geschwindigkeit noch scharf definiert ist. Nach unserer Vorstellung der Vorgänge in der Gasentladung bei der Anregung müssen aber in steigendem Maße gleichzeitig auch Elektronen geringerer Geschwindigkeit, die einen Teil ihrer Energie durch Stöße schon verloren haben, vorhanden sein. Das würde aber bedeuten, daß die zweite Anregungsgrenze, wenn sie, wie bei den Balmerbanden, einige Volt über der ersten Anregung (in diesem Falle des $2\,^3\Sigma$-Terms) liegt, nicht mehr beobachtet werden kann.

Mit dieser Erklärung steht noch eine Erscheinung in guter Übereinstimmung. Wie wir schon gezeigt haben, ist bei niedrigem Druck mit geringerer Wahrscheinlichkeit auch der folgende Prozeß der Emission des Kontinuums möglich: Stoßanregung $1\,^1\Sigma \rightarrow 3\,^3\Pi$, gefolgt von dem Doppelprozeß $3\,^3\Pi \rightarrow 2\,^3\Sigma$ unter Emission der entsprechenden Balmerbanden und, wenn der Übergang zu einem der angeregten Schwingungsterme des $2\,^3\Sigma$-Terms stattfindet, sofort anschließendem Übergang von $2\,^3\Sigma$ zu dem Dissoziationsterm $1\,^3\Sigma$ unter Emission des Kontinuums.

Dieser seltener auftretende Prozeß verlangt also die Anregung mindestens des $3\,^3\Pi$-Terms, d. h. mindestens 13,9 Volt, wahrscheinlicher unter gleichzeitiger Schwingungsanregung eine Anregung von über 14 Volt. Tatsächlich sind nun auf einigen unserer Anregungsaufnahmen, wie schon erwähnt, Andeutungen eines solchen, bei höheren Elektronengeschwindigkeiten liegenden Kontinuums vorhanden, und dieses zeigt keine erkennbare untere Grenze in Übereinstimmung mit dem Befund bei den gleichzeitig entstehenden Bandenlinien. Da diese letzte Beobachtung aber noch nicht völlig gesichert ist, möchten wir keinen zu großen Wert auf sie legen.

Wir können das Ergebnis unserer Überlegungen also folgendermaßen zusammenfassen:

1. Bei der nach der Hypothese von Winans und Stueckelberg stattfindenden Dreiteilung der Anregungsenergie des angeregten H_2-Moleküls

in Dissoziationsenergie, Strahlungsenergie (Kontinuum) und kinetische Energie der Atome werden durch letztere, wie die Rechnung ergibt, Atomgeschwindigkeiten von der Größenordnung 10^6 cm/sec erzeugt, die im Prinzip durch Dopplerbreitemessungen nachweisbar sein müßten.

2. Durch die Bestimmung der Anregungsspannung nach der Methode der Anregungsdispersion scheint sichergestellt zu sein, daß das Kontinuum keinesfalls dem H_2^+ zuzuschreiben ist.

3. Die gefundene Anregungsspannung von 12,6 Volt läßt sich — abgesehen von der Möglichkeit des Mitspielens eines noch unbekannten H_2-Terms — im Rahmen der Theorie von Winans und Stueckelberg nur verstehen unter der Annahme eines „kritischen" dritten Kernschwingungszustandes, für den vorläufig eine Erklärung fehlt.

4. Unter Benutzung dieser Erscheinung läßt sich die Druckabhängigkeit des Kontinuums deuten.

5. Die Intensitätsverteilung des Kontinuums scheint mit der rohen Berechnung von Winans und Stueckelberg befriedigend übereinzustimmen, doch ist zur genauen Prüfung eine Neuberechnung unter Berücksichtigung von Punkt 3 nötig.

6. Die Anregungsdispersionsaufnahmen haben in Übereinstimmung mit älteren Versuchen von Horton und Davies sowie Gehrcke und Lau ergeben, daß das Kontinuum eine merkwürdig engbegrenzte Anregungsfunktion besitzt. Es wird gezeigt, daß diese Tatsache und einige mit ihr zusammenhängende Erscheinungen sich im Rahmen der Theorie befriedigend deuten lassen.

Zum Schluß möchte ich nicht unterlassen, den Herren Z. Bay und W. Steiner sowie E. Lau und O. Reichenheim in Berlin und Herrn R. Mecke in Bonn für kritische Diskussion dieser Überlegungen herzlichst zu danken.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanke ich die Möglichkeit des Arbeitens in Berlin.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Intensitätsverhältnis von Balmer- und Paschenlinien.

Von **L. S. Ornstein** und **H. C. Burger** in Utrecht.

(Eingegangen am 1. Mai 1930.)

Es sind die Verhältnisse der Balmer- und Paschenlinien $\frac{4 \to 2}{4 \to 3}$ usw. gemessen worden. Das Resultat läßt sich deuten durch eine bevorzugte Besetzung der P- und F-Teilzustände des vier- (bzw. fünf-, sechs-) quantigen Zustandes.

1. Problemstellung. Die Quantenmechanik gibt die Übergangswahrscheinlichkeiten für das Wasserstoffatom. Weil sonst nur wenige numerische Daten der theoretischen Vorhersage vorliegen, schien uns eine experimentelle Prüfung lohnend. Die Beobachtung gibt die Intensität einer Spektrallinie, welche bekanntlich ein Produkt von Übergangswahrscheinlichkeit und Konzentration des Anfangszustandes ist. Während erstere Größe eine Atomkonstante ist, hängt die zweite von den experimentellen Bedingungen ab und ist nur unter bestimmten Umständen berechenbar. Die bis jetzt für die Intensität der Wasserstofflinien angegebenen Formeln beziehen sich auf den Fall, wo die Konzentrationen der S-, P-, D-, ... Zustände sich verhalten wie ihre statistischen Gewichte. Für das Verhältnis der Linien $4 \to 2$ (H_β) und $4 \to 3$ (P_α) findet man unter dieser Bedingung 3,6, für die höheren Linien: $H_\gamma/P_\beta = 3{,}4$, $H_\delta/P_\gamma = 3{,}4$ usw.

Die genannte Bedingung ist nur streng erfüllt für Temperaturgleichgewicht (und genügend hohe Temperatur). Sie wird angenähert erfüllt sein, wenn die Stöße, welche ein angeregtes Atom erleidet, so zahlreich sind, daß die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen klein ist gegen die Verweilzeit eines isolierten Atoms im betreffenden angeregten Zustand. Die für diesen Fall notwendige Bedingung ist experimentell schwer zu realisieren, weil dazu der Druck sehr hoch sein muß.

Da die Experimente bei ziemlich niedrigem Druck ausgeführt sind, liegt es nahe, anzunehmen, daß sich in der Besetzung der Teilzustände die spezifische Anregung zeigen wird. Die angeregten Zustände entstehen durch Stoß von Elektronen mit Atomen im Grundzustand*. Weil der Grundzustand ein S-Zustand ist, kann man erwarten, daß die Elektronenanregung vorzugsweise zu P-Zuständen Anlaß geben wird, geradeso wie

* Es sind ja in den benutzten Röhren fast keine Moleküle, was sich durch das Fehlen des Viellinienspektrums anzeigt.

dies bei Anregung durch Strahlung der Fall sein würde. Auf diese Analogie haben wir zum ersten Male in einer Arbeit über die Anregung des Heliumspektrums* hingewiesen. Auch bei der Untersuchung der Absorption der Feinstrukturkomponenten von H_α und H_β** hat sich herausgestellt, daß der experimentelle Befund durch dieselbe Annahme erklärt werden kann. Übrigens hat Elsasser*** gezeigt, daß die Theorie, angewandt auf Wasserstoff, die Bevorzugung des Übergangs von einem S-Zustand nach einem P-Zustand durch Elektronenanregung bei großer Geschwindigkeit des Elektrons erklären kann.

Nimmt man den extremen Fall an, daß nur P-Zustände angeregt werden, so gibt die Theorie der Übergangswahrscheinlichkeiten durch Strahlung****:

$$H_\beta/P_\alpha = 11{,}0, \quad H_\gamma/P_\beta = 8{,}2, \quad H_\delta/P_\gamma = 7{,}7.$$

Der Unterschied zwischen diesen Zahlen und denen, die man für den Fall der Besetzung nach den statistischen Gewichten erhält, ist so groß, daß eine experimentelle Entscheidung leicht möglich zu sein scheint.

2. Experimentelle Methode. Als Lichtquelle wurde eine Woodsche Röhre von 80 cm Länge und 1,5 cm innerem Durchmesser verwendet. Das Licht trat durch ein Planfenster aus und wurde „end on" beobachtet. Die Röhre wurde von Wasserstoff durchströmt, der mit Wasserdampf gesättigt war. Der Druck wurde durch ein Nadelventil beim Einlaß im Bereich von 0,001 bis 0,1 mm reguliert.

Der Spektralapparat war ein Monochromator mit Fluoritprisma und Silberspiegel. Die Spektrallinien wurden durch Drehung eines der beiden Spiegel des Monochromators am zweiten Spalt vorbeigeführt. Der Austrittsspalt wurde mit einem Hohlspiegel stark verkleinert auf der Lötstelle eines Vakuumthermoelementes abgebildet. Das Thermoelement war mit einer Relaisgalvanometeraufstellung nach Moll und Burger verbunden. Die Ausschläge wurden während der Drehung photographisch registriert.

Für die Messung des Intensitätsverhältnisses von Spektrallinien verschiedener Wellenlänge muß der Apparat geeicht werden. Es geben ja gleiche eintretende Energien verschiedener Wellenlänge nicht denselben Ausschlag des Galvanometers. Die Eichung geschah mit einer Lichtquelle

* L. S. Ornstein, H. C. Burger und W. Kapuściński, Das Entstehen des Heliumspektrums bei elektrischer Anregung. ZS. f. Phys. **51**, 34, 1928.

** L. J. Snoek jr., Dissertation, Utrecht 1929.

*** W. Elsasser, Zur Theorie der Stoßprozesse bei Wasserstoff. ZS. f. Phys. **45**, 522, 1927.

**** F. G. Slack, Intensities in the Hydrogen spectral series. Phys. Rev. (2) **31**, 547, 1928.

bekannter Intensitätsverteilung im Spektrum (Normallampe). Die Bestimmung dieser Intensitätsverteilung geschah im sichtbaren Spektralbereich in der üblichen Weise und im Ultraroten nach einer für diesen Zweck besonders ausgearbeiteten Methode. Für die sorgfältige Kalibrierung der Normallampe sind wir Herrn Assistent D. Vermeulen zu großem Dank verpflichtet.

Die Messung der Ausschläge an verschiedenen Stellen im Spektrum der Normallampe liefert, indem man der Kalibrierung der Normallampe und der Dispersion des Monochromators Rechnung trägt, das Verhältnis der Ausschläge, welche gleich intensive eintretende Strahlungen geben. Diese „Durchlässigkeit" hängt von der Wellenlänge ab, weil die Reflexion der Spiegel, die Absorption des Fluorits und die Reflexion des Thermoelements diese Abhängigkeit zeigen. Die relative Durchlässigkeit wurde als Funktion der Wellenlänge bestimmt. Zur Wellenlängeneichung diente das Wasserstoff- und das Heliumspektrum. Zur Kontrolle wurden die Messungen bei einer anderen Stromstärke wiederholt, also bei einer anderen Temperatur der Normallampe. Die Absorption des Fensters der Wasserstoffröhre wird durch die Eichung nicht eliminiert. Besondere Messungen zeigten aber, daß sie zu vernachlässigen war.

Eine unangenehme Komplikation bildete die Veränderlichkeit der Silberspiegel, welche im Laufe der Zeit, manchmal schnell und in ganz unregelmäßiger Weise, gelb wurden*. Hierdurch wurde die Durchlässigkeit im Gebiet der kleineren Wellenlängen stark gedrückt. Um den Einfluß dieser Änderung möglichst zu vermeiden, haben wir die Eichung des Apparates und die Messung im Wasserstoffspektrum innerhalb einiger Stunden ausgeführt.

3. Ergebnis der Messungen. Es stellte sich heraus, daß das Verhältnis H_β/P_α im Druckbereich von 0,001 bis 0,1 mm und im Stromstärkebereich von 100 bis 300 mA konstant war. Auch das Verhältnis H_γ/P_β und H_δ/P_γ konnte in einigen Fällen annäherungsweise bestimmt werden. Wir fanden:

$$\frac{H_\beta}{P_\alpha} = \frac{4 \to 2}{4 \to 3} = 2{,}6,$$

$$\frac{H_\gamma}{P_\beta} = \frac{5 \to 2}{5 \to 3} = 2{,}5,$$

$$\frac{H_\delta}{P_\gamma} = \frac{6 \to 2}{6 \to 3} = 2.$$

* Das Gelbwerden wird stark verzögert, wenn man nach dem Gebrauch die Spiegel mit einem Deckel bedeckt, in dem sich ein in Bleiacetat getränktes Stück Papier befindet.

Den wahrscheinlichen Fehler des ersten Verhältnisses schätzen wir auf etwa 10%, während er für die höheren Linien bedeutend größer ist. Wir hoffen, demnächst mit einer anderen Apparatur auch diese Linien mit größerer Genauigkeit messen zu können.

Wir finden also bedeutend kleinere Werte, als man erwarten könnte, wenn nur P-Zustände angeregt würden (Verhältnis bzw. 11,0, 8,2 und 7,7). Auch die Annahme einer Verteilung der Teilzustände des vierquantigen Zustandes nach statistischen Gewichten (Verhältnis bzw. 3,6, 3,4 und 3,4) stimmt nicht mit der Beobachtung. Hierbei ist zu bemerken, daß die Stoßzahl wohl nicht so groß ist, daß man eine solche Verteilung erwarten könnte. Wenn man annimmt, daß überwiegend P-Zustände angeregt werden, so wird durch den Einfluß der Stöße das Verhältnis bei höherem Druck niedriger werden, aber nie 3,6 (für H_β/P_α) unterschreiten. Um den noch niedrigeren Wert 2,6 zu erklären, muß über die Besetzung der Teilzustände eine geeignete Annahme gemacht werden. Wenn man die von Slack* ausgerechneten Übergangswahrscheinlichkeiten zugrunde legt, kann man zeigen, daß die experimentellen Zahlen sich nur erklären lassen, wenn man eine starke Besetzung des P- und F-Zustandes und eine schwache Besetzung des D-Zustandes annimmt. Wegen der kleinen Übergangswahrscheinlichkeit spielen die S-Zustände fast keine Rolle.

Zur Erklärung dieser Besetzung könnte man denken, daß zu einem großen Teil Ionisierungsleuchten oder Anregung von schon angeregten Zuständen auftritt. Eine nähere Überlegung zeigt aber, daß diese Erscheinungen keine große Rolle spielen können, und überdies liegt kein Grund vor, weshalb sie zu einer Besetzung, wie sie experimentell gesichert scheint, führen sollten. Auch Stöße zweiter Art können wohl nicht vorzugsweise D-Zustände vernichten. Es ist uns daher wahrscheinlich, daß die Anregungsfunktionen der vierquantigen S-, P-, D- und F-Zustände der Größe nach die Reihenfolge S, D, F, P zeigen. Analoges tritt auf im Singulettspektrum des Heliums**, wo die Reihenfolge S, D, P ist, während diese im Triplettspektrum, wo keine bevorzugte Anregung des P-Zustandes besteht, S, P, D ist. Es wäre interessant, die Anregungsfunktion des Wasserstoffs für kleine Geschwindigkeiten nach der Quantenmechanik zu berechnen.

* F. G. Slack, Intensities in the Hydrogen spectral series. Phys. Rev. (2) **31**, 547, 1928.

** W. Elenbaas, Intensitäten im He-Spektrum als Funktion von Druck und Elektronengeschwindigkeit. ZS. f. Phys. **59**, 289, 1930.

Über die Möglichkeit der Frage nach einer Äquivalenz zwischen elektrischen Feldern und Zentrifugalfeldern, zwischen magnetischen Feldern und Coriolisfeldern*.

Von **M. Hirsch** in Spremberg.

(Eingegangen am 10. Mai 1930.)

Da sich die Zentrifugalterme von Sonne und Erde wie ihre Ladungen, und nach Angenheister die mechanischen Drehimpulse von Sonne und Erde wie ihre magnetischen Momente verhalten, wird vorgeschlagen, experimentell zu untersuchen, ob diese Verhältnisse allgemeiner Natur sind, ob also zwischen mechanischen Trägheitsfeldern und elektromagnetischen Feldern allgemeine Äquivalenzbeziehungen herrschen.

Im nachfolgenden soll auf merkwürdige Zahlenbeziehungen aufmerksam gemacht werden, die zwischen Zentrifugal- und Coriolistermen einiger rotierender Massen, nämlich von Sonne und Erde bestehen. Auf diese Beziehungen machte zum Teil schon Angenheister** aufmerksam; sie lassen es begründet erscheinen, die in der Überschrift gegebene Frage aufzuwerfen bzw. die Frage zu stellen, ob das elektromagnetische Feld allgemein eine Rotationserscheinung ist, oder besser eine Trägheitserscheinung, d. h. ob das elektromagnetische Feld untrennbar mit der Rotation kleinster oder großer mechanischer Massen verknüpft ist.

Es ist weiter zu fragen, ob eine Masse, die im ruhenden Zustand neutral ist, allgemein bei Rotation eine elektrische Ladung und ein magnetisches Moment annimmt. Und ferner muß gefragt werden, ob solche rotierenden Massen aufeinander mechanische Wirkungen ausüben, die den auftretenden elektromagnetischen Feldern äquivalent sind.

Falls diese Beziehungen sich in der Tat erfüllen, dürften gemäß der unten folgenden Zahlenbeziehungen nur rotierende Massen solche den elektromagnetischen Erscheinungen äquivalente mechanische Wirkungen ausüben, dagegen müßte die Kraft, die eine rotierende Masse auf eine neutrale ruhende Masse ausübt, außerordentlich klein sein, nämlich ebenso klein wie die Kraft, die auf eine solche ruhende Masse im neutralen Zustand von einem elektromagnetischen Felde entsprechender Art ausgeübt wird.

Die Berechtigung, die vorstehenden Fragen aufzuwerfen, wird durch die unten folgenden Zahlenbeziehungen begründet werden, nicht aber

---

* M. Hirsch, Naturwissensch. **15**, 972, 1927.

** G. Angenheister, Erdmagnetismus, Bd. XV des Handb. d. Phys., Kap. 5, 1927.

können diese Fragen im folgenden ihre entscheidende Beantwortung finden. Diese muß vielmehr experimentellen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Einige Experimente werden am Schluß der Arbeit vorgeschlagen werden.

Ladungen und Zentrifugalterme. G. Angenheister* wies bereits in einer Arbeit über Erdmagnetismus im Handbuch der Physik darauf hin, daß das Verhältnis von Ladung zu Masse bei Sonne und Erde das gleiche sei, und daß sich die magnetischen Momente von Sonne und Erde wie ihre mechanischen Drehimpulse verhalten. Darüber hinaus lassen sich auch Vergleiche zwischen den Zentrifugaltermen von Sonne und Erde mit ihren elektrischen Ladungen ziehen.

Es bezeichne der Index S die Sonne, der Index E die Erde. Wir bezeichnen weiter mit M die Masse, mit R den Radius und mit ω die Winkelgeschwindigkeit und bilden den Zentrifugalterm $MR\omega^2$; dann ergibt die Ausrechnung für das Verhältnis dieser Terme von Sonne und Erde unter Einsetzung bekannter Daten:

$$\frac{M_S R_S \omega_S^2}{M_E R_E \omega_E^2} = 3{,}3 \cdot 10^5 \cdot 109 \left(\frac{1}{25}\right)^2 = 0{,}58 \cdot 10^5. \tag{1}$$

Für das Verhältnis der Ladungen Q von Sonne und Erde ergibt die Ausrechnung unter Einsetzung bekannter Daten*:

$$\frac{Q_S}{Q_E} = 2{,}9 \cdot 10^5. \tag{2}$$

Die totale Raumladung Q von Sonne und Erde ist nach Angenheister* unter Zugrundelegung der Annahme errechnet, daß sowohl eine positive Raumladung als auch eine negative Oberflächenladung besteht, deren elektrostatische Felder sich nach außen kompensieren, während sie zusammen ein Magnetfeld von der beobachteten Form, Richtung und Intensität ergeben.

Der Wert von (1) $0{,}58 \cdot 10^5$ zeigt mit dem Wert (2) $2{,}9 \cdot 10^5$ größenordnungsmäßige Übereinstimmung. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß der Wert für die Ladung der Sonne Q_S auf Grund des Zeemaneffektes von Hale nur mit größenordnungsmäßiger Genauigkeit ermittelt wurde. Stimmen aber die Werte (1) und (2) überein, so könnte die Beziehung erfüllt sein:

$$\frac{Q_S}{Q_E} = \frac{M_S R_S \omega_S^2}{M_E R_E \omega_E^2}. \tag{3}$$

* G. Angenheister, l. c.

Bezeichnet k eine Konstante, so könnte man demgemäß setzen

$$Q = k \cdot M R \omega^2$$

oder

$$k = \frac{Q}{M R \omega^2} \qquad [g^{-1/2} \cdot cm^{1/2} sec^1]. \tag{4}$$

Durch Einsetzen der bekannten Daten ergibt sich dann der Wert der Konstante k für die Erde:

$$k = \frac{Q_E}{M_E R_E \omega_E^2} = \frac{5{,}4 \cdot 10^{-4}}{5{,}5 \cdot 6{,}4 \cdot 10^8 \left(\frac{2\pi}{8{,}62 \cdot 10^4}\right)^2} = 0{,}291 \cdot 10^{-4}; \tag{5}$$

und für die Sonne:

$$k = \frac{Q_S}{M_S R_S \omega_S^2} = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-4}}{1{,}4 \cdot 109 \cdot 6{,}4 \cdot 10^8 \left(\frac{2\pi}{25 \cdot 8{,}62 \cdot 10^4}\right)^2} = 1{,}47 \cdot 10^{-4}. \tag{6}$$

Der Wert von k ist der Größenordnung nach nicht sehr verschieden von dem Wert aus der Wurzel der Gravitationskonstante $\varkappa$:

$$\sqrt{\varkappa} = \sqrt{6{,}68 \cdot 10^{-8}} = 2{,}58 \cdot 10^{-4}.$$

Dies ist besonders deshalb interessant, weil die Einheit der elektrischen Ladung Q nach dem Coulombschen Gesetz so definiert ist, daß diese die Wurzel einer Proportionalitätskonstanten in sich enthält. Nach dem Coulombschen Gesetz $K = Q_1 \cdot Q_2 / r^2$ soll die Ladung $Q_1 = 1$ dann vorhanden sein, wenn auf eine gleich große Ladung Q_2 im Abstande $r = 1$ die Kraft $K = 1$ ausgeübt wird. Das Coulombsche Gesetz würde also allgemeiner lauten:

$$K = \frac{(\sqrt{f}) Q_1 \cdot (\sqrt{f}) Q_2}{r^2}.$$

Nach der vorerwähnten Definition ist aber $\sqrt{f} = 1$.

Magnetische Momente und Coriolisterme. G. Angenheister* machte auch darauf aufmerksam, daß sich die magnetischen Momente von Sonne und Erde wie ihre mechanischen Drehimpulse verhalten. Darüber hinaus lassen sich auch einige analoge Terme vergleichen.

Wir bezeichnen wieder mit dem Index S die Sonne, mit dem Index E die Erde, mit V das Volumen, mit d die Dichte einer Masse, so daß also $M/V = d$ ist, und bilden für Sonne und Erde das Verhältnis der Terme

$$\frac{M}{V} \cdot R^2 \omega.$$

(Das Produkt $M R^2 \omega$ ist ein Impulsmoment.)

* G. Angenheister, l. c.

Die Einsetzung bekannter Daten ergibt:

$$\frac{\frac{M_S}{V_S} R_S^2 \omega_S}{\frac{M_E}{V_E} R_E^2 \omega_E} = \frac{d_S R_S^2 \omega_S}{d_E R_E^2 \omega_E} = \frac{1{,}4}{5{,}5} (109)^2 \frac{1}{25} = 121. \tag{7}$$

Bezeichnen wir mit i das magnetische Moment der Volumeneinheit, so ergibt sich durdh Einsetzen bekannter Daten für das Verhältnis der magnetischen Momente pro Volumeneinheit von Sonne und Erde:

$$\frac{i_S}{i_E} = 83\,^*. \tag{8}$$

Dieser Zahlenwert 83 stimmt mit dem Wert von (7), der 121 ergab, der Größenordnung nach überein.

Einen mit dem Zahlenwert (8) ebenfalls der Größenordnung nach übereinstimmenden Wert erhält man, wenn man das Verhältnis der Terme $M' R^2 \omega$ bildet und hierin $M' = M R \omega^2$ setzt.

Wir bilden das Verhältnis der Terme:

$$\frac{M'_S R_S^2 \omega_S}{M'_E R_E^2 \omega_E} = \frac{(M_S R_S \omega_S^2) R_S^2 \omega_S}{(M_E R_E \omega_E^2) R_E^2 \omega_E} = \frac{M_S}{M_E} \left(\frac{R_S \omega_S}{R_E \omega_E}\right)^3. \tag{9}$$

Wir beziehen nun Zähler und Nenner auf die entsprechende Volumeneinheit, d. h. wir führen in (9) statt M_S und M_E

$$\frac{M_S}{V_S} = d_S \quad \text{und} \quad \frac{M_E}{V_E} = d_E$$

ein.

Nach Einsetzung bekannter Daten ergibt sich dann:

$$\frac{d_S}{d_E} \left(\frac{R_S \omega_S}{R_E \omega_E}\right)^3 = \frac{1{,}4}{5{,}5} \left(109 \cdot \frac{1}{25}\right)^3 = 21{,}1. \tag{10}$$

Auch dieser Zahlenwert, nämlich 21,1, stimmt der Größenordnung nach mit dem Erfahrungswert (8) von 83 überein. Bedeutet α eine Konstante, und setzen wir gemäß (8) und (10)

$$i = \alpha \frac{M}{V} (R\omega)^3, \tag{11}$$

so ergibt die Ausrechnung für Erde und Sonne:

$$\alpha = 0{,}133 \frac{k}{c}, \tag{12}$$

---

* G. Angenheister, l. c.

wo k die durch die Beziehung (4) eingeführte Konstante

$$k = \frac{Q}{M R \omega^2}$$

und c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet*.

Ferner sei in diesem Zusammenhang auf das analoge Verhalten eines frei aufgehängten mechanischen Kreisels und einer Magnetnadel hingewiesen, die sich beide in die Meridianebene der Erde einstellen (Kreiselkompaß — magnetischer Kompaß).

Diskussion. Der Gedanke, die im Vorhergehenden gebildeten Zentrifugal- und Coriolisterme mit elektrischen und magnetischen Feldern zu vergleichen, wird auch durch eine angenäherte Lösung der Einsteinschen Gravitationsgleichungen, die H. Thirring veröffentlichte**, nahegelegt. Nach der erwähnten Thirringschen Arbeit treten im Innern einer rotierenden Hohlkugel Kräfte auf, die von der Art der Coriolis- und Zentrifugalkräfte sind.

Die fraglichen Bewegungsgleichungen von Thirring für einen bewegten Massenpunkt im Innern der rotierenden Hohlkugel lauten für die x-Komponente der Beschleunigung folgendermaßen:

$$\ddot{x} = -\frac{8 k M \omega \dot{y}}{3 a} + \frac{k M \omega^2 x}{3 a} \tag{13}$$

hierin bedeuten a Radius der Hohlkugel, M ihre Masse, ω ihre Winkelgeschwindigkeit, x, y, z die rechtwinkligen Koordinaten eines Punktes im Innern der rotierenden Hohlkugel, $k = \varkappa/c^2$, wo $\varkappa$ die Gravitationskonstante ($6{,}68 \cdot 10^{-8}$) und c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet.

Das erste Glied von (13) $\frac{-8 k M \omega \dot{y}}{3 a}$ entspricht einer Corioliskraft, das zweite Glied $+\frac{k M \omega^2 x}{3 a}$ einer Zentrifugalkraft. Thirring wies bereits in der erwähnten und in einer folgenden Arbeit*** auf die formale Analogie zwischen den elektromagnetischen Grundgleichungen und den Einsteinschen Gravitationsgleichungen erster Näherung hin.

Es wäre interessant zu untersuchen, ob die Einsteinschen Gravitationsgleichungen auch eine Äquivalenz zwischen mechanischen Trägheitsfeldern (Zentrifugal-Coriolisfeldern) und elektromagnetischen Feldern zweier gegeneinander rotierender Massen ergeben können.

---

* Wenn i in elektromagnetischen Einheiten gemessen ist.
** H. Thirring, Phys. ZS. **19**, 33, 1918.
*** H. Thirring, ebenda, S. 204.

Zur Entscheidung der aufgestellten Fragen bezüglich der Äquivalenz zwischen Trägheitsfeldern und elektromagnetischen Feldern können vielleicht folgende Versuche beitragen:

1. Es werden Scheiben aus verschiedenen Isolierstoffen in Rotation versetzt; es wird dann untersucht, ob sich in radialer Richtung elektrische Felder und in axialer Richtung magnetische Felder ausbilden.

2. Es werden die mechanischen Kraftwirkungen zweier rotierender Massen aufeinander untersucht, insbesondere wäre zu ermitteln, ob hierbei Zentrifugal- und Coriolisfelder auftreten, die entsprechenden elektromagnetischen Feldern äquivalent sind.

Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß die zu erwartenden Effekte an der Grenze der Meßgenauigkeit liegen*.

---

* Bei Rotation von Isolierstoffwalzen von 10^6 cm³ Volumen mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 100 cm/sec wären nach Beziehung (12) magnetische Momente von 10^{-3} el.-magn. Einh. und bei einem Polabstand von $l = 100$ cm eine Polstärke von $m = 10^{-5}$ zu erwarten.

Über die elektrische Oberflächenleitfähigkeit von Preßbernstein*.

Von **Ernst Leiste** in Stuttgart.

Mit 30 Abbildungen. (Eingegangen am 23. April 1930.)

Der Isolationswert des heute für Elektrometer bevorzugten Preßbernsteins ist in feuchter Luft nicht durch seine Volumenleitfähigkeit, sondern durch die meist erheblich größere Oberflächenleitfähigkeit bedingt. Die Bestimmung der genauen, zurzeit noch fehlenden Zahlenwerte für die Oberflächenleitfähigkeit ist das Hauptziel der Arbeit. Nach Klärung der an die Oberflächenbeschaffenheit zu stellenden Forderungen werden die Bedingungen zur Erzielung möglichst günstiger Isolationswerte angegeben und der Widerstand von Preßbernstein in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit gemessen. Es zeigt sich hierbei, daß neben dem bekannten dielektrischen Polarisationsstrom des Bernsteinvolumens ein feuchtigkeitsabhängiger Polarisationsstrom in der Oberfläche auftritt, der genau untersucht wird. Sein Zustandekommen wird den adsorbierten Wasserhäuten zugeschrieben.

Inhalt: § 1. Einleitung. § 2. Meßmethode. § 3. Versuchsanordnung. § 4. Messung des Sättigungsstromes in Luft. § 5. Isolationswert in Abhängigkeit von der Rauhigkeit der Oberfläche. § 6. Reproduzierbarkeitsbedingungen für Widerstandsmessungen bei Hochglanzpolitur; a) Polieren; b) Reinigen; c) Staub und chemische Verunreinigung; d) Kontrolle durch Trocknung. § 7. Meßvorgang. § 8. Definition des Leitungswiderstandes. § 9. Messungen an hochglanzpoliertem Bernstein; a) Ermittlung des Volumenwiderstandes im Hochvakuum; b) Messung in trockener Luft; c) Messungen in 10 bis 90% rel. Feuchtigkeit; d) Darstellung der Ergebnisse durch Widerstandsgrößen. § 10. Messung an Bernstein mit Ceresinüberzug. § 11. Der Polarisationsstrom; a) Einfluß der Feuchtigkeit; b) Einfluß von Staub und von chemischen Verunreinigungen; c) Einfluß der elektrischen Vorbeanspruchung; d) Versuche zur Deutung der Feuchtigkeitsabhängigkeit. § 12. Zusammenfassung.

§ 1. Einleitung.

Bei der Messung schwächster Ströme spielt die Leitfähigkeit der zur Isolation benutzten Materialien eine wichtige Rolle. Dies ist besonders dann der Fall, wenn der Strom durch den Ladungsabfall eines Fadenelektrometers bestimmt wird, denn hierbei wird das Elektrometer zwecks Erreichung von Sättigungstrom zu höheren Spannungen aufgeladen und das Isoliermaterial stärker beansprucht.

---

* Gekürzte Bearbeitung der Stuttgarter Dissertation. Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Württemberg der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 23. November 1929 in Stuttgart (s. Verh. d. D. Phys. Ges. **3**, 2, 1930).

In letzter Zeit hat sich der Gebrauch von Preßbernstein* zu Isolationszwecken immer mehr eingebürgert, denn er ist von genügender Festigkeit, läßt sich leicht bearbeiten und polieren und verhält sich gegen Chemikalien und Wasser praktisch indifferent. Seine Volumenleitfähigkeit ist kürzlich von H. Neumann** genau gemessen worden. Der spezifische Volumenwiderstand ergab sich zu $1{,}4 \cdot 10^{20}\,\Omega$ cm bei 21°. Unzureichend bekannt ist die Leitfähigkeit über die Oberfläche des Bernsteins***. Vergleicht man die bisher erhaltenen Werte für die Gesamtleitfähigkeit in feuchter Luft mit dem von H. Neumann erhaltenen Wert für die Volumenleitfähigkeit des Bernsteins, so ergibt sich, daß bei mittleren Feuchtigkeiten die Leitung über die Oberfläche die Leitung durch das Volumen ganz wesentlich übersteigt, so daß also die Vorschrift bei genauen Messungen die umgebende Luft sorgfältig zu trocknen**** berechtigt erscheint. Eine genauere Kenntnis dieser Verhältnisse ist unter anderem auch deswegen besonders erwünscht, weil bei der Messung allerschwächster Ströme, wie sie z. B. bei der Untersuchung der durchdringenden Höhenstrahlung auftreten, die Kenntnis der durch das Isolationsmaterial verursachten Verluste zurzeit von besonderem Interesse ist.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Regener wurde daher die Oberflächenleitfähigkeit von Bernstein unter möglichst gut definierten Verhältnissen in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit eingehend untersucht. Besonderes Augenmerk wurde auf das Studium der dabei auftretenden Polarisationserscheinungen gerichtet, da auch diese Effekte, wie bekannt, die Genauigkeit der Messung allerschwächster Ströme stark beeinträchtigen.

§ 2. Meßmethode.

Für die Messungen wurde ein Quadrantelektrometer in Kompensationsschaltung benutzt (Fig. 1). Der Pol einer einseitig geerdeten Hochspannungs-Anodenbatterie B_1 von max. 1900 Volt ist an das Bernsteinpräparat B

* In Deutschland bei den Staatlichen Bernsteinwerken in Königsberg i. Pr. erhältlich. Bei Bestellungen wurde immer Preßbernstein, tadellos klar, verlangt.

** H. Neumann, ZS. f. Phys. **45**, 717, 1927.

*** Vgl. H. L. Curtis, Bull. Bur. Stand. **11**, 359, 1915. Dort sowie bei H. Neumann (l. c.) ist auch die ältere Literatur über diesen Gegenstand zu finden.

**** Gerade bei Isolationsmessungen spielt häufig der Strom durch die Luft zwischen den Elektroden eine erhebliche Rolle. Er findet bei H. L. Curtis (l. c.) keine Berücksichtigung. Der Beitrag der Luft zum gemessenen Leitungsstrom wird bei ihm wahrscheinlich noch dadurch vergrößert, daß er einen Ventilator verwendet, um im ganzen Gefäß einen möglichst homogenen Wasserdampfpartialdruck zu erzielen.

geführt. Die Ladung gelangt einerseits in das Elektrometer (E. M.), andererseits in den Luftkondensator C (Bauart Harms). Durch eine einpolig geerdete Hilfsspannung B_2, die mittels der Widerstände R_1, R_2 variiert werden kann, läßt sich nun dem Kondensator C eine Elektrizitätsmenge von solchem Betrage und Vorzeichen zuführen, daß die Elektrometeraufladung gerade neutralisiert wird. Dies geschieht kontinuierlich, d. h. die

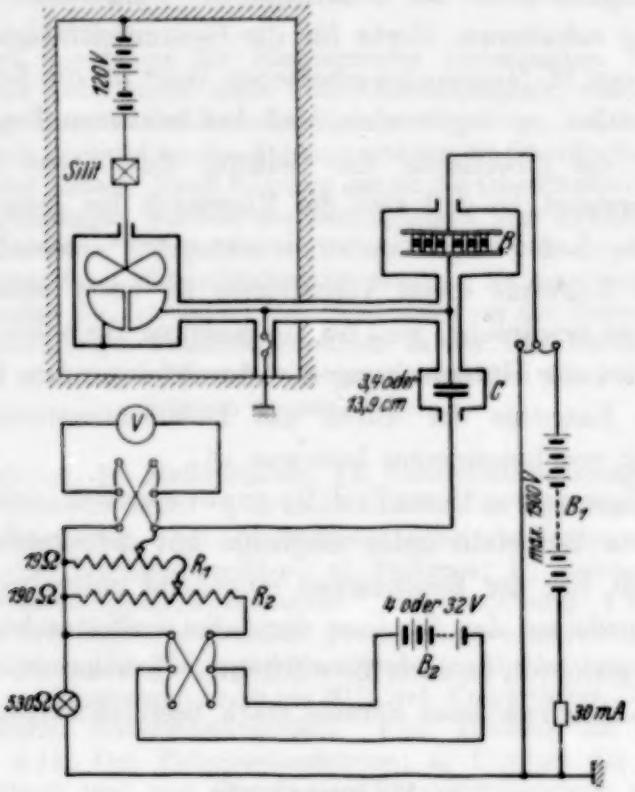


Fig. 1. Schaltbild.

E. M.-Nadel bleibt praktisch in Ruhe. Der über das Versuchspräparat fließende Strom errechnet sich dann aus der Beziehung

$$J = \frac{C \cdot V}{t \cdot 9 \cdot 10^{11}} \text{ Amp.},$$

wenn C in elektrostatischen Zentimetern, V in Volt, t in Sekunden gemessen wird. Der Vorteil dieser Methode gegenüber der gebräuchlicheren Aufladememethode liegt in folgendem: 1. durch Parallelschalten von Kondensatoren C verschiedener Kapazität oder durch Änderung der Hilfsspannung B_2 läßt sich die Stromempfindlichkeit in weiten Grenzen ändern; 2. infolge des äußerst geringen Quadrantpotentials werden die Isolationsverluste verschwindend klein, womit eine störende Polarisation aller Instrumentisolatoren wegfällt; 3. die Skalenempfindlichkeit und die Kapazität des

Systems E. M. + Präparat brauchen (prinzipiell) nicht gemessen zu werden; 4. ist man weitgehend unabhängig von der Trägheit und Schwingungsdauer der Nadel.

§ 3. Versuchsanordnung.

Das für die endgültigen Messungen gebrauchte E. M. (von Professor Regener angegeben) besitzt an Stelle der üblichen Quadrantschachteln eine Quadrantenebene. Benutzt wurde eine leichte Nadel aus Al-Folie (Gewicht ungefähr 50 mg), die an einem 4 μ dicken, 5 cm langen Wollaston-

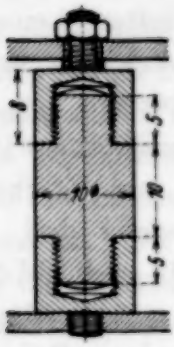


Fig. 2.
Ein Bernsteinprobekörper mit angeschraubten Messingbüchsen.

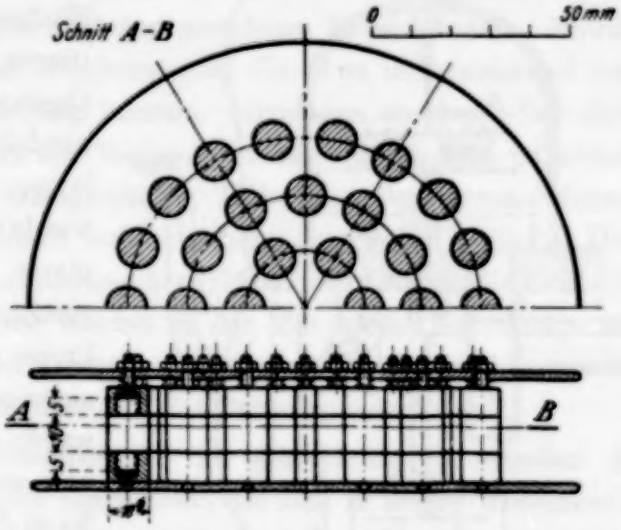


Fig. 3. Kreisplattenkondensatoranordnung.

faden hing. Empfindlichkeit: 20000 mm/Volt bei 2,6 m Skalenabstand und 120 Volt Nadelspannung. Kapazität mit angeschlossener Apparatur 120 cm.

Zur Messung des Oberflächenwiderstandes von Platten dient vielfach ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgearbeitetes, vom Verband Deutscher Elektrotechniker in die Prüfvorschriften für die Untersuchung elektrischer Isolierstoffe aufgenommenes Verfahren*. Es kann jedoch nur technisch brauchbare Werte liefern.

Mit Rücksicht auf eine möglichst einfach berechenbare Stromverteilung wurden hier in ihrer Längsachse durchströmte Zylinder gewählt. Ein einzelnes Exemplar zeigt Fig. 2, ihre endgültige Anordnung Fig. 3. 36 Bern-

* Vorschriftenbuch des Verbandes Deutscher Elektrotechniker, S. 157. Berlin, Springer, 1928. Tätigkeitsbericht der Phys.-Techn. Reichsanstalt, ZS. f. Instrkde. **48**, 214, 1928. (Änderungen, auch über Oberflächenwiderstandsmessung bei erhöhter Temperatur.)

steinsäulen von 10 mm Durchmesser und 20 mm Länge waren an beiden Enden mit einem je 5 mm langen Feingewinde versehen, so daß ihre unversehrte Länge 10 mm betrug. Auf die Enden waren messingne Büchsen aufgeschraubt, deren dem Bernstein zugekehrten, schwach konischen Stirnflächen die entsprechenden Flächen der Bernsteinzylinder unter Schraubendruck berührten. Die Kante Stirnfläche—Mantelfläche dieser Metallfassungen war gebrochen, um bei höheren Feldstärken Störungen des Feldes an der Bernsteinmantelfläche zu vermeiden. Die Büchsen einer Bernsteinsäule trugen an ihren dem Isolator abgewandten Seiten je einen Gewindebolzen, und zwar ungleich lange. Der kürzere von ihnen wurde in eine kreisförmige Grundplatte von 2 mm Stärke eingeschraubt, welche drei Lochkreise mit 6, 12 und 18 Löchern aufwies. Über den längeren wurde eine messingne Spiralfeder von wenigen Gängen geschoben. Nach dieser Vorbereitung wurden die 36 Probestücke mit einer zweiten Messingscheibe bedeckt, die genau dieselbe Anordnung von Bohrlöchern besaß wie die Grundplatte, mit dem Unterschied, daß in ihre Löcher kein Gewinde geschnitten war. Der über die Deckplatte herausragende Teil der 36 Gewindebolzen erhielt nun je eine eiserne Mutter, die so lange angezogen wurde, bis die Deckplatte vollkommen festsaß. Durch reichliche Dimensionierung der Plattendurchmesser war dafür gesorgt, daß die Feldverteilung in dem so entstandenen Kreisplattenkondensator für alle Probestücke die gleiche war.

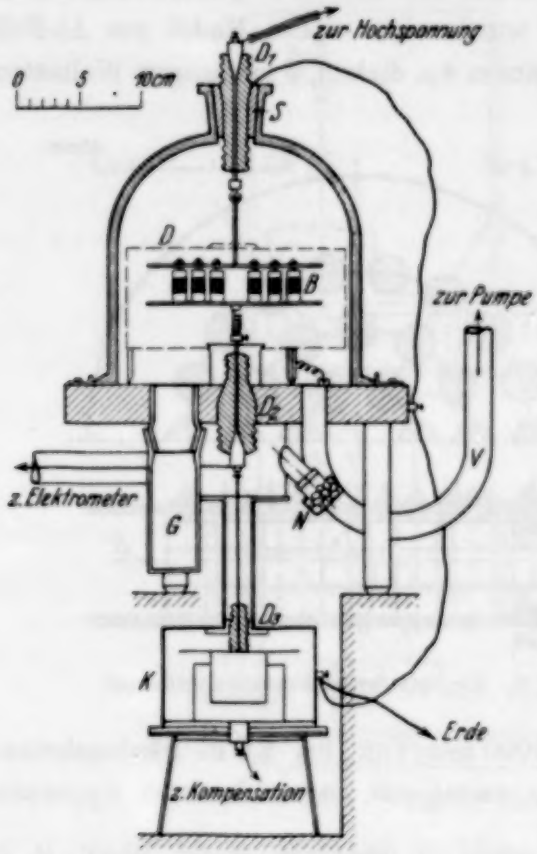


Fig. 4. Schnitt durch die Apparatur. *B* Bernsteinkondensator nach Fig. 3; D_1, D_2, D_3 Bernsteindurchführungen, *K* Kompensationsluftkondensator, *S* geerdeter Schutzring, *D* geerdetes Drahtschutznetz, *G* Säuregefäß, *V* Vakuumleitung, *N* Na-Trocknung.

Der ganze Kondensator war in einer luftdicht schließenden Glasglocke untergebracht (Fig. 4). Die Zuleitung von der Hochspannungsbatterie führte durch den mit Bernstein isolierten oberen Glockentubulus an die

Deckplatte des Kreisplattenkondensators, welche mittels Hakens an der Durchführung aufgehängt war. Die Verbindung der unteren Kondensatorplatte mit dem E. M. und dem Harmskondensator wurde durch eine ebenfalls mit Bernsteindurchführung versehene Bohrung im geerdeten eisernen Glockenteller hergestellt. Alle Komplikationen in Gestalt irgendwelcher die Isolatoren tragenden nicht an der Stromdurchführung beteiligten Bauelemente war so vermieden. Ein geerdetes Drahtnetz umgab alle empfindlichen Teile. Es hatte drei Füße, die in bestimmte Löcher der Grundplatte paßten; ebenso waren am Rande des Glockentellers drei Nasen vorgesehen, die eine Zentrierung der Glocke erlaubten. Die obere Bernsteindurchführung saß in einem passend eingeschliffenen geerdeten Messingkonus. Hierdurch sollte jede Polarisation des Glockenglases, die etwa influenzierend auf die innere Anordnung hätte wirken können, vermieden werden. Der elektrostatische Schutz ließ sich in der Weise auf seine Wirksamkeit untersuchen, daß man außen um die Glasglocke in Höhe des Bernsteinkondensators gelegte Blechstreifen plötzlich auf eine hohe Spannung auflud. Hierbei war die obere Spannungsausführung der Glocke geerdet und die E. M.-Nadel freigemacht. Da die Nadel hierbei in der Tat kleine Ausschläge zeigte, wurde die Mantelfläche des Drahtnetzes bis auf eine Beobachtungsöffnung mit Al-Folie verkleidet, worauf die Erscheinung verschwand.

Die erforderlichen Dampfdrucke im Glockeninnern wurden durch Schwefelsäurewassergemische hergestellt, die sich in einem Glaseinsatz befanden. Dieser paßte in einen metallischen Mantel, der mittels Schliff an eine Bohrung des Glockentellers angesetzt werden konnte. Die relative Feuchtigkeit, die hier zur Kennzeichnung des Oberflächenzustandes dient, ist als Quotient $\frac{\text{Partialdruck}}{\text{Sättigungsdruck}}$ für eine bestimmte Temperatur definiert. Nun ändern sich aber bei H_2SO_4—H_2O-Gemischen in dem für Zimmertemperatur in Frage kommenden Intervall Partial- und Sättigungsdruck nahezu in gleichem Verhältnis*, so daß ihr Quotient praktisch konstant ist. Es war also, vorausgesetzt, daß nicht der Absolutdruck des Wasserdampfes, sondern die relative Feuchtigkeit die Dicke der Oberflächenschicht bestimmt, zu erwarten, daß die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenleitfähigkeit vernachlässigbar ist. Dies bestätigte sich auch durchaus. Die Bestimmung der richtigen Verhältnisse von Säure zu Wasser erfolgte durch Aräometer mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,001 unter Berücksichtigung der Temperatur.

* R. Kempf, ZS. f. Instrkde. **37**, 193, 1917.

Zum Evakuieren diente ein besonderer Stutzen im Teller, der mit einem abgekürzten Mac Leod-Manometer und einer Quarzquecksilberpumpe verbunden war. Eine Ausfriertasche war zwecklos.

Eine andere, für die ersten orientierenden Messungen benutzte Anordnung der Probestücke zeigt Fig. 5. Die Bernsteinproben, Säulen mit

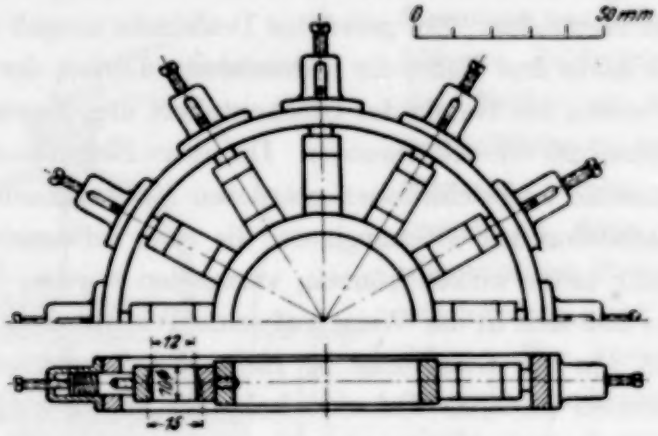


Fig. 5. Speichenradanordnung.

konischen Endflächen, zwölf an der Zahl, Durchmesser 10 mm, Länge der Mantellinie 12 mm, sind hier speichenförmig zwischen zwei Messingringen angeordnet. Besondere Druckfedern bewirkten den Kontakt. Der Außenring stand mit der Hochspannung, der Innenring mit dem E. M in Verbindung. Die endgültigen Messungen geschahen aber mit der Anordnung Fig. 3.

§ 4. Messung des Sättigungsstroms in Luft.

Der Oberflächenwiderstand bei verschiedener Feuchtigkeit wurde durchweg in Luft gemessen. Es war deshalb erforderlich, den reinen Luftionisationsstrom ohne Bernsteine gesondert zu ermitteln und von dem später gemessenen Gesamtstrom in Abzug zu bringen. Zu diesem Zweck wurden die 36 Bernsteinzylinder samt den mit Innengewinde versehenen Messingbüchsen entfernt und letztere durch Büchsen aus Massivmessing ersetzt. Die Plattenabstände waren unverändert. Besondere Aufmerksamkeit wurde einer genau axialen Justierung der Zylinder gewidmet.

Beim Anlegen einer konstanten Spannung zeigten sich charakteristische Stromschwankungen, deren Ursache im wechselnden Radiumgehalt der Luft zu suchen ist. Der Mittelwert des Stroms, in Abhängigkeit von der Spannung, gebildet aus über 4 Tage erstreckten Messungen, zeigt eine ausgesprochene Sättigungscharakteristik (Fig. 6). Aus ihm errechnet sich

unter Berücksichtigung des Volumens zwischen den Platten eine Ionenpaarzahl von 40 bis 45 pro Sekunde und cm³. Eine Feuchtigkeitsabhängigkeit besteht nicht.

Die Schwankungen des Luftstroms überlagern sich auch allen eigentlichen Widerstandsmessungen. Als Beispiel hierfür sei der für trockenen Bernstein bei 1300 Volt gemessene Lade- und Entladestrom angeführt*. (Fig. 7). Der den Luftstrom nicht enthaltende Ladestrom hat eine wesentlich geringere Streuung der Meßpunkte**.

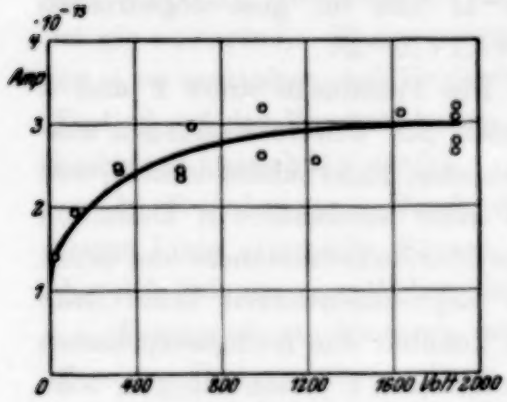


Fig. 6.
Strom in trockener Luft (ohne Bernstein) in Funktion der Spannung.

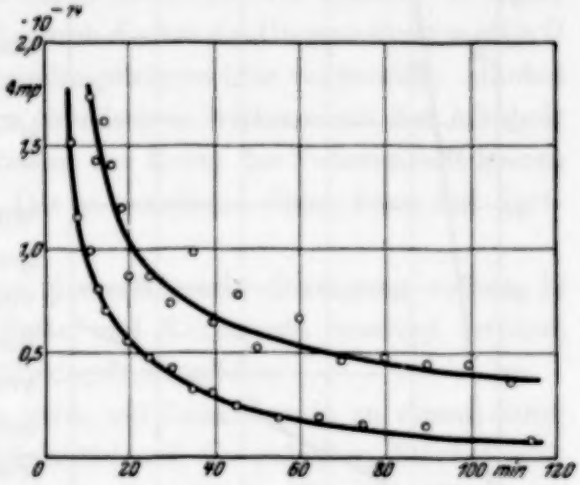


Fig. 7.
Ladestrom und Entladestrom bei 1300 Volt. Trockener, hochglanzpolierter Bernstein.

Durch das Entfernen der Bernsteine wird die Feldverteilung nicht geändert. Um den Luftstrom bei Anwesenheit von Bernstein in aller Strenge zu berechnen, ist also nur erforderlich, den Strom durch das vom Bernstein verdrängte Luftvolumen abzuziehen. Die Korrektur

$$1 - \frac{\text{Bernsteinvolumen}}{\text{Gesamtvolumen}} = 1 - \frac{28}{431} = 0{,}935$$

ist für die hier erzielbare Genauigkeit belanglos.

§ 5. Isolationswert in Abhängigkeit von der Rauhigkeit der Oberfläche.

Um den Einfluß der Bearbeitung auf die Isolierfähigkeit zu prüfen, wurden 1. hochglanzpolierte, 2. unbearbeitete (im Fabrikationsgang matt

---

* Über den Gang der Messung siehe § 7.

** Die Streuung rührt nicht etwa von Schwankungen der Hochspannungsbatterie her. Sonst hätte sie auch bei der Messung im Hochvakuum auftreten müssen.

geschliffene), 3. grob abgedrehte Oberflächen in der Speichenradanordnung (Fig. 5) untersucht. Während ihr Verhalten in sauberem Zustande bei Trocknung übereinstimmte, ergaben sich bei 90% relativer Feuchtigkeit sehr beträchtliche Differenzen in der Leitfähigkeit. Während der spezifische Oberflächenwiderstand σ^* bei Trockenheit jedenfalls $> 7 \cdot 10^{19}\,\Omega$ ist, findet man aus der Fig. 8 bei 90% relativer Feuchtigkeit beispielsweise für hochglanzpolierten Bernstein bei 1000 Volt

$$\sigma = \frac{1000 \cdot 12 \cdot \pi \cdot 1}{5{,}3 \cdot 10^{-13} \cdot 1{,}2} = 5{,}9 \cdot 10^{16}\,\Omega$$

ebenso für mattgeschliffenen $\sigma = 4{,}5 \cdot 10^{15}\,\Omega$ und für grob abgedrehten $\sigma = 1{,}1 \cdot 10^{14}\,\Omega$.

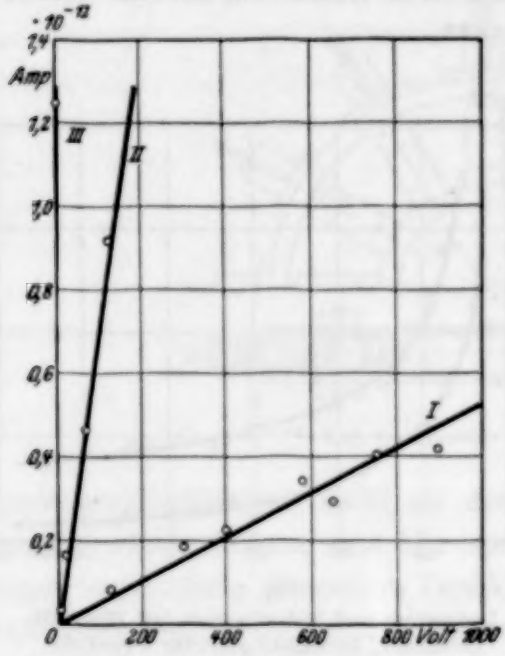


Fig. 8. Strom in Funktion der Spannung bei 90 Proz. rel. Feuchtigkeit. I hochglanzpolierte; II geschliffene; III grobabgedrehte Oberflächen.

Die Prüfstücke unter 2 und 3 wurden für weitere Messungen ausgeschieden, nicht zuletzt deshalb, weil von einer einwandfreien Definition ihres Oberflächenzustandes und damit von Reproduzierbarkeit keine Rede sein konnte. Die hochglanzpolierten Flächen nach 1 wiesen dagegen, nach bestimmten Vorschriften poliert und gereinigt, unter gleichen Bedingungen eine befriedigende Übereinstimmung in ihrer Leitfähigkeit auf.

§6. Reproduzierbarkeitsbedingungen für Widerstandsmessungen bei Hochglanzpolitur.

a) Polieren. Das Polieren der fein abgedrehten Stücke erfolgte in bekannter Weise mit Wiener Kalk (CaO) und technischem Alkohol. Der Kalk war zuweilen teilweise zu $CaCO_3$ verwittert. Es ist darauf zu achten, daß Alkohol immer im Überschuß vorhanden ist. Eine Zwischenbehandlung mit feinstem Schmirgel und Maschinenöl erwies sich als überflüssig. Gegen Ende des Polierens wird immer mehr Alkohol verwendet. Zum Schluß wird das Stück mit einem trockenen Baumwollappen unter leichtem Druck

* σ ist definiert durch die Beziehung $\sigma = \Sigma\, b/a\,\Omega$, wo Σ der gesamte Oberflächenwiderstand, a der Elektrodenabstand (hier Länge der Zylindermantellinie) und b die Elektrodenbreite (hier Zylinderumfang). Der Volumenwiderstand ist, wie aus § 9 c erhellt, für diese Messungen in erster Näherung gleich ∞ zu setzen.

abgerieben. Eine sehr scharfe Kontrolle der erzielten Oberflächenbeschaffenheit ist bei seitlicher intensiver Beleuchtung (Sonnenlicht in verdunkeltem Zimmer) möglich. Während die fehlerfreien Partien in grünlich-gelbem Licht erscheinen, leuchten Fehlerstellen mattweißlich. Die Stellen liegen oft unmittelbar unter der an sich gut polierten Oberfläche.

Die Rolle des Alkohols beim Poliervorgang ist eine doppelte: einerseits dient er zum Aufschlämmen des Kalks, der seinerseits die Fläche mechanisch angreift, andererseits hat Bernstein dem Alkohol gegenüber eine schwache Löslichkeit. Diese wird hier noch durch zwei Faktoren erhöht: 1. durch die auftretende Reibungswärme; 2. durch die bei der Umwandlung von CaO in in $Ca(OH)_2$ freiwerdende Umwandlungswärme (der verwendete Alkohol ist nie wasserfrei). Dieser geringen chemischen Wirksamkeit des Alkohols ist es zu verdanken, daß Ungleichheiten des Korns des Poliermittels keinen Einfluß auf das Ergebnis haben. Der so erzielbare Glanz kann mit Fetthochglanz bezeichnet werden.

b) Reinigung. Durch eine darauffolgende Reinigung sollten in erster Linie organische Säuren, Fette und Seifenreste beseitigt werden, die sich bei unvermeidlichen Berührungen festsetzen.

Feingepulverte Magnesia usta wird, mit Leichtbenzin zu einem dünnflüssigen Brei verrührt, mittels Glaslöffel auf die polierten Flächen aufgetragen. Nach halbtägigem Stehenlassen hat sich das Benzin vollkommen verflüchtigt. Die verkrusteten Überzüge lassen sich durch sanftes Reiben mit trockenen Streifen aus Baumwollstoff leicht beseitigen. Es ist darauf zu achten, daß der Druck nicht zu stark wird, da sonst Schrammen auftreten. Aus dem gleichen Grunde sind die Stoffstreifen öfters durch frische zu ersetzen.

Das Baumwollgewebe muß vorher gut gewaschen, in passende Streifen zerrissen und in destilliertem Wasser so lange ausgekocht worden sein, bis sich an den Wänden des Becherglases keine Niederschläge herausgelöster Waschmittel mehr zeigen.

In gleicher Weise vorbereitete, besonders verwahrte trockene Stoffreste dienen zum Nachpolieren. Hierzu kann auch gründlich in Benzin ausgewaschenes Waschleder dienen. Bei Benutzung von Stoff zum Nachpolieren ist darauf zu achten, daß die Flächen nicht „frottiert" werden. Der Lappen muß vielmehr zwischen Fingerspitzen an die Stellen der Oberfläche gedrückt werden, die gereinigt werden sollen, wobei das Stück mit der anderen Hand gedreht wird. Dies hat den Zweck, den Niederschlag feinster Staubteilchen aus dem Gewebe zu vermeiden. Sie sind nur bei indirekter Beleuchtung als feiner, grauer Belag sichtbar.

Die so gereinigten Stücke bleiben nunmehr mehrere Stunden, mit staubfreier Metallfolie bedeckt, stehen, wobei eine weitgehende Entladung erfolgt. Hierauf werden sie mit einem Blasebalg oder dergleichen, von dessen Sauberkeit man sich vorher überzeugt hat, gründlich abgeblasen (Oberflächen dicht an die Mündung bringen!), bis keinerlei Fasern mehr sichtbar sind.

Nun baut man die Stücke in die Anordnung ein, hängt diese über eine elektrische Heizung und läßt sie etwa 4 bis 5 Stunden bei 50 bis 60° stehen. Während der Behandlung sind die Oberflächen vor Atem (Wasserdampf, Salze!) und Rauch zu schützen.

Auf diese Weise behandelte Oberflächen zeigen unter luftdichtem Abschluß 1 bis 2 Wochen lang reproduzierbare Werte des Oberflächenwiderstandes.

c) Staub und chemische Verunreinigung. Diese Frist wird durch allmählichen Niederschlag von Staubpartikeln bedingt, die in der Zimmerluft, mit der die Glocke gefüllt war, stets vorhanden sind. Von einer Filterung der Luft durch Watte wurde hier abgesehen.

Unter der Einwirkung des während der Messungen vorhandenen elektrischen Feldes wird der Staub bewegt, durch die stets vorhandenen Luftionen auch geladen und wandert an die Orte größter Feldstärke, die sich in der unmittelbaren Umgebung der Bernsteine befinden. Auf den Mantelflächen der Bernsteinzylinder bilden sich im Laufe der Messung Oberflächenladungen aus, die das Festsetzen des Staubes begünstigen. Zur Kontrolle dienten stets Messungen in getrockneter Luft. Sie zeigten völlige Übereinstimmung, solange kein Staub auf den Oberflächen vorhanden war. Selbst „natürliche" oder absichtlich durch Berühren herbeigeführte Verunreinigungen ließen in trockenem Zustande kein merkliches Anwachsen der Leitfähigkeit erkennen, wenn nur für Staubfreiheit gesorgt war.

In Fig. 9 sind zwei Messungen bei trockener Luft an staubfreien Oberflächen dargestellt*. Das eine Mal sind die Flächen nach obigem Verfahren gereinigt, das andere Mal stark zwischen frisch gewaschenen Fingern gerieben. In feuchter Luft gehen die Verunreinigungen offenbar in Lösung, was aus Fig. 10 zu ersehen ist. Auch hier ist in beiden Fällen kein Staub vorhanden. Während im ersten Falle der spezifische Widerstand für beide Oberflächen größer als $4{,}5 \cdot 10^{20}\,\Omega$ ist, beträgt er im zweiten $6{,}2 \cdot 10^{18}\,\Omega$ für die gereinigte und $1{,}1 \cdot 10^{18}\,\Omega$ für die verschmutzte.

* Bezüglich der Änderung des Stromes mit der Zeit wird auf § 7 verwiesen.

Der Staub backt offenbar unter der Einwirkung der Feuchtigkeit zusammen und täuscht dann erheblich geringere Widerstände vor. Er läßt sich stets durch einfaches Abblasen und nachfolgendes elektrisches Trocknen beseitigen; in Lösung gegangene Verunreinigungen lassen sich

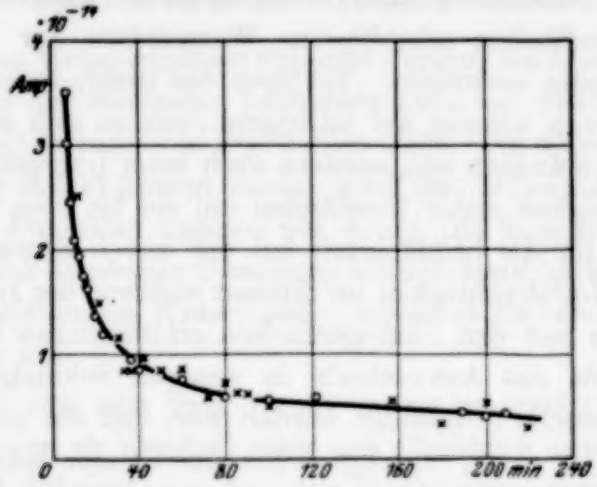


Fig. 9. Strom in Funktion der Zeit nach Anlegen von 1650 Volt bei 0 Proz. rel. Feuchtigkeit. ○ Bernstein zwischen den Fingern gerollt, × gereinigt. (Kreisplattenkondensatoranordnung).

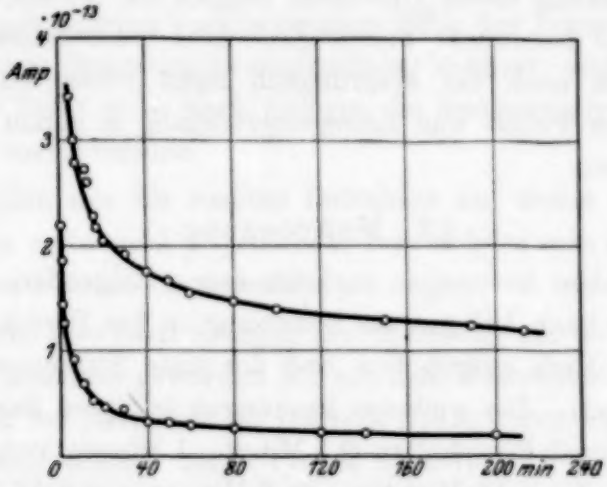


Fig. 10. Strom in Funktion der Zeit nach Anlegen von 900 Volt bei 50 Proz. rel. Feuchtigkeit. Obere Kurve: Bernstein zwischen Fingern gerollt; untere Kurve: gereinigt. (Kreisplattenkondensatoranordnung.)

auf diese Weise natürlich nicht entfernen. Hierdurch ist ein Kriterium für die Ursache der gemessenen zu großen Leitfähigkeit gegeben.

d) Kontrolle durch Trocknung. Zur Kontrolle wird beim Übergang von einer Feuchtigkeit auf eine andere (höhere oder niedrigere!) immer erst eine Messung bei Na-Trocknung eingeschoben, die, wie erwähnt, über die Staubfreiheit Auskunft gibt. Trat auch nur die geringste Ab-

weichung vom Normalwert auf (Minimum des Stroms nach Einstellung des Feuchtigkeitsgleichgewichtes), so wurde die Glocke geöffnet und eine neue Reinigung vorgenommen.

Das Einschalten einer Trocknung mit Na zwischen je zwei Messungen in Wasserdampf bezweckte noch etwas anderes: Hierdurch ließen sich die an den Oberflächen adsorbierten Wasserhäute der vorhergehenden Messung vollständig beseitigen. Tat man das nicht, so gab es nicht nur beim Übergang von höherer auf niedrigere (was an sich wegen der Oberflächenkräfte verständlich ist), sondern auch beim Übergang von niedriger zu hoher Feuchtigkeit unter Umständen um ein bis zwei Zehnerpotenzen zu große Werte für die Leitfähigkeit bei der neuen Feuchtigkeit*. Eine Einwirkung der Luftfeuchtigkeit im Zimmer während der zum Auswechseln der Einsatzgläser mit den Säuregemischen erforderlichen Öffnungszeit ist ausgeschlossen, da das Auswechseln in wenigen Sekunden geschah und durch Sonderversuche festgestellt worden war, daß die minimale Zeit bis zur Einstellung des neuen Gleichgewichts eine Stunde beträgt. Praktisch wurde jedoch immer mindestens 4 Stunden, in der Regel 10 bis 12 Stunden nach Änderung des Dampfdrucks mit dem Beginn der Messungen gewartet.

Unter Beachtung dieser Umstände zeigten die Normalwerte der Leitfähigkeit für eine bestimmte Feuchtigkeit eine bemerkenswerte Konstanz und stellten sich auch bei ursprünglich nicht benutzten Probekörpern ein, wenn nur der Polier- und Reinigungsvorgang in genau gleicher Weise vorgenommen war.

§ 7. Meßvorgang.

Die eigentlichen Messungen verliefen immer folgendermaßen. Wenige Zehntelsekunden nach Anlegen der Spannung an den Bernsteinkondensator wurde die E. M.-Erde aufgehoben und der erste Stromwert durch Kompensieren gemessen. Die weiteren Messungen erfolgten dann zu ungefähr folgenden Zeiten nach Einschalten: 0,5 Minute; 1 Minute; von 1 bis 5 Minuten alle Minute; von 5 bis 15 Minuten alle 2 Minuten; von 15 bis 30 Minuten alle 5 Minuten; von 30 bis 60 Minuten alle 10 Minuten; von 60 bis 120 Minuten alle 20 Minuten; von 120 Minuten an alle Stunde. Nach 4 bis 6 Stunden zeigte der Strom nur noch eine sehr geringe Änderung mit der Zeit. Wurde die Spannung dann abgeschaltet und der Kondensator kurzgeschlossen, d. h. seine Hochspannungsausführung geerdet, so kehrte der Strom seine Richtung um, um, wieder im Laufe einiger Stunden, auf Null abzunehmen.

* Für den Übergang von hoher zu niedriger Feuchtigkeit bereits von E. Schrödinger, Wiener Ber. **119** [2a], 1215, 1910, beobachtet.

Auch hier erfolgte die Messung zu ungefähr den gleichen Zeitpunkten nach Ausschalten. Die Zeitdauer, innerhalb derer das Präparat mit der Spannung verbunden ist, werde elektrische Vorbeanspruchung genannt.

§ 8. Definition des Leitungswiderstandes.

Der auf diese Weise erhaltene typische Verlauf des Stromes bei Anlegen bzw. Abschalten der Spannung (weiterhin kurz mit Lade- bzw. Entladestrom bezeichnet) ist bereits in Fig. 7 dargestellt. Die Anwesenheit feuchter Luft ändert, wie in § 11 gezeigt werden wird, den Strommaßstab der Kurve erheblich, ihren Charakter dagegen nur wenig. Es fragt sich, welcher Wert des bei konstanter angelegter Spannung zeitlich stark veränderlichen Ladestroms zur Definition des Widerstandes, zunächst für trockenen Bernstein, benutzt werden soll.

Hier bieten sich nun zwei Wege; entweder erklärt man den beobachteten Ladestrom als Ergebnis einer sich allmählich ausbildenden Gegenspannung* und definiert, um mit den Wechselstromverlustmessungen in Übereinstimmung zu kommen, den beim Anlegen der Spannung gemessenen Widerstand als den wahren**, oder man hält sich an die im physikalischen Laboratorium am meisten vorkommenden Fälle der Praxis, wo gewöhnlich eine langdauernde Spannungsbeanspruchung vorliegt, und erklärt den aus dem Strom zur Zeit $t = \infty$ nach Anlegen der Spannung ermittelten Widerstand als den maßgebenden.

Wir schließen uns der zweiten Definition an, wobei wir im Auge behalten, daß die erste wohl physikalisch begründeter sein mag, für die Anwendung aber zu künstlich anmutet.

Man braucht also nach Anlegen der Spannung nur so lange zu warten, bis der Strom konstant geworden ist, um den Widerstand zu wissen. Nun dauert das aber bei Bernstein bei höheren Spannungen viele Stunden, und es wäre sehr zeitraubend, diesen Prozeß abzuwarten. Es bieten sich aber zwei Wege zur Abkürzung der Meßzeit.

Der erste ist prinzipiell mit dem von Neumann*** verwendeten identisch. Es wird die gesamte Elektrizitätsbewegung beobachtet, die einerseits nach Anlegen der Spannung bis zum Abschalten (t_1), andererseits

---

* R. Seeliger, Phys. ZS. **29**, 489, 1928.

** Über die Schwierigkeiten, die beim Versuch auftreten, den Anfangswert des Stromes und der Gegenspannung zu messen, siehe H. Schiller, ZS. f. Phys. **42**, 246, 1927.

*** H. Neumann, l. c.

vom Zeitpunkt des Abschaltens bis zum Abklingen des Nachwirkungsstroms durch das Dielektrikum geht. Dann ist der Leitungsstrom

$$J = \frac{\int_0^{t_1} J_L\,dt - \int_{t_1}^{\infty} J_E\,dt}{t_1},$$

wo J_L den Lade-, J_E den Entladestrom bedeuten. Die Schwierigkeit der Beobachtung in der Zeit unmittelbar nach dem Ein- bzw. Ausschalten (Trägheit der E. M.-Nadel) läßt sich nur dadurch umgehen, daß der Influenzausschlag des E. M. durch einen mittelbar von der angelegten Spannung beeinflußten Hilfskondensator kompensiert wird. Die geringe Kapazität der Anodenbatterie ließ hier jedoch diese Schaltung nicht zu.

Der zweite Weg beruht auf folgender Voraussetzung*. Gesetzt den Fall, daß nach dem Einschalten der Strom wesentlich konstant geworden ist. Dann ist anzunehmen, daß die Umlagerungsvorgänge im Innern des Dielektrikums einem stationären Zustand merklich nahegekommen sind. Ihre Zeitabhängigkeit ist dem übrigbleibenden Leitungsstrom linear superponiert. Schaltet man jetzt aus, so verläuft, unter der Voraussetzung, daß die Tangente an den Ladestrom merklich horizontal war, der Entladestrom genau nach dem gleichen Zeitgesetz, nur mit umgekehrtem Vorzeichen. Es wird also dann Symmetrie in den Umlagerungsvorgängen vorhanden sein, wenn beim Laden bereits ein stationärer (oder nahezu stationärer) Zustand erreicht wurde. Die Differenz der Strom-Zeitkurven zu gleicher Zeit nach Ein- bzw. Ausschalten der Spannung bildet also ein Maß für den Leitungsstrom zu dem Zeitpunkt.

Gleichzeitig leistet dieses Verfahren aber noch mehr als das erste: Während bei diesem durch die schematische Division der Differenz der Elektrizitätsmengen durch die Aufladezeit t der Leitungsstrom sich zeitlich konstant ergibt, gestattet die zweite Methode, die Zeitabhängigkeit des Leitungsstroms selbst zu ermitteln.

Man kann unter den am Anfang dieses Paragraphen gemachten Voraussetzungen vorstehende Widerstandsdefinition auch auf Bernstein in feuchter Luft ausdehnen.

§ 9. Messungen an hochglanzpoliertem Bernstein.

a) Ermittlung des Volumenwiderstandes im Hochvakuum. Zunächst mußte der Volumenwiderstand ermittelt werden. Dies geschieht

* Siehe z. B. den Artikel von K. W. Wagner in H. Schering, Isolierstoffe der Elektrotechnik, vom Verband Deutsch. Elektrotechniker veranstaltete Vortragsreihe, S. 34 und 41. (Berlin: Julius Springer 1924.)

am besten im Hochvakuum. Hierdurch ist für weitgehende Beseitigung von Wasserdampf gesorgt, außerdem fällt der Strom durch das den Isolator umgebende Medium fort. Eine Messung bei 1250 Volt und $6 \cdot 10^{-6}$ mm Hg bei hochglanzpolierten, nicht besonders geerdeten Oberflächen ergab folgendes Bild (Fig. 11).

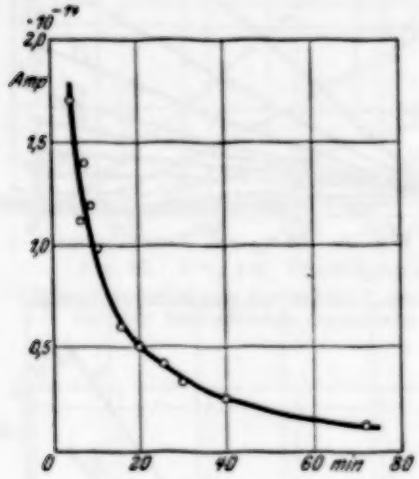


Fig. 11.
Ladestrom in Funktion der Zeit bei 1250 Volt. Vakuum $6 \cdot 10^{-6}$ mm Hg.

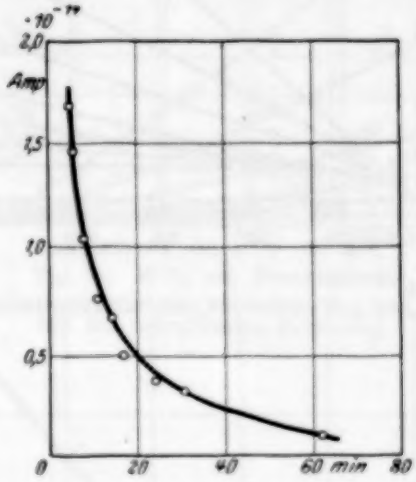


Fig. 12.
Entladestrom in Funktion der Zeit nach $1^1/_2$ Stdn. Vorbeanspruchung mit 1250 Volt. Vakuum $6 \cdot 10^{-6}$ mm Hg.

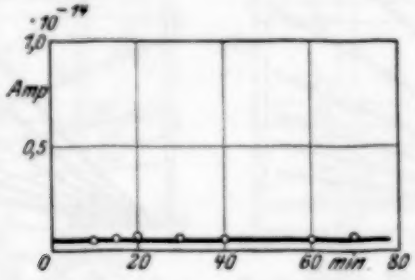


Fig. 13.
Leitungsstrom, gewonnen aus Fig. 11 und 12 durch Differenzbildung.

Nach 80 Minuten war die unterste Grenze der Meßbarkeit erreicht, d. h. es war nicht mehr zu entscheiden, ob die beobachtete Nadelbewegung von der Aufladung oder von Spannungsschwankungen herrührt. Der beobachtete Entladestrom ist in Fig. 12 dargestellt.

Bildet man nach der in § 8 angegebenen Methode die Differenz: Ladestrom minus Entladestrom, so erhält man Fig. 13. Der Strom von $5{,}5 \cdot 10^{-16}$ Amp. entspricht einem spezifischen Volumenwiderstand

$$\varrho = \frac{1250 \cdot 36 \cdot \pi \cdot 1^2}{5{,}5 \cdot 10^{-16} \cdot 4 \cdot 1} = 6{,}4 \cdot 10^{19}\,\Omega\,\text{cm} \text{ bei } 22{,}8^0.$$

Der Neumannsche Wert für diese Temperatur beträgt etwa $6{,}0 \cdot 10^{19}\,\Omega$ cm.

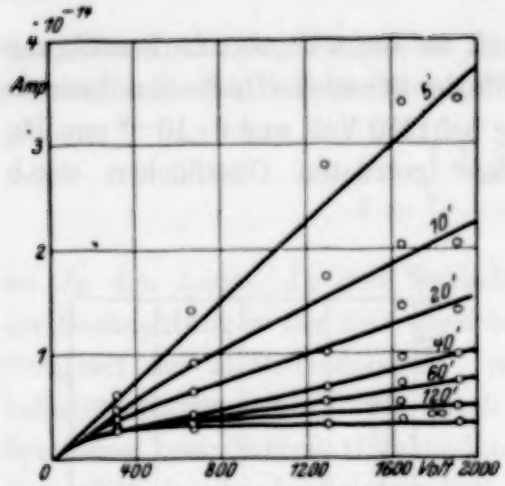


Fig. 14. 0 % rel. Feuchtigkeit.

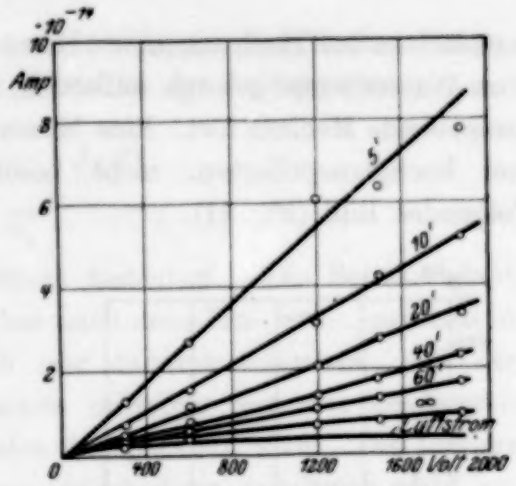


Fig. 16. 30 % rel. Feuchtigkeit.

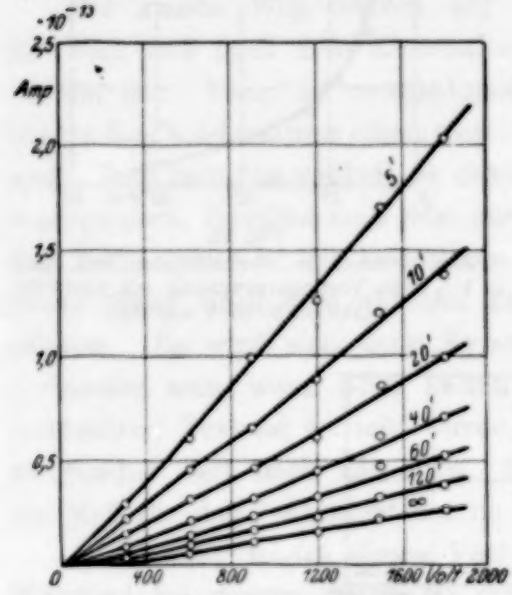


Fig. 18. 50 % rel. Feuchtigkeit.

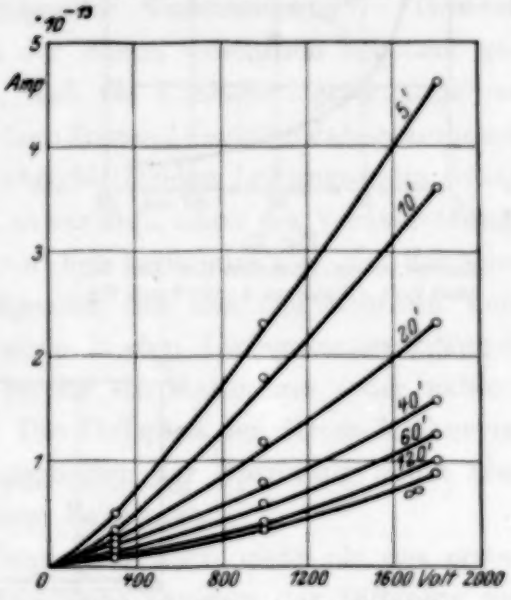


Fig. 20. 60 % rel. Feuchtigkeit.

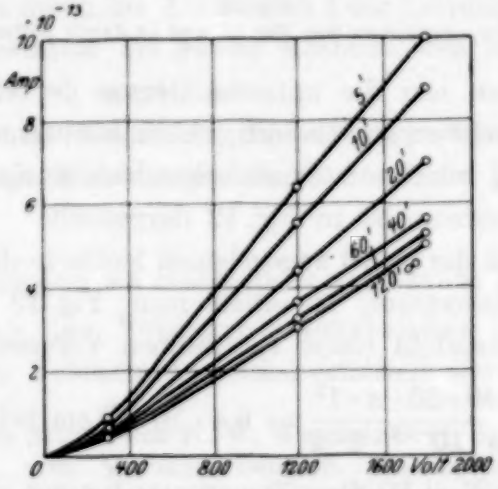


Fig. 22. 70 % rel. Feuchtigkeit.

Ladeströme in Funktion der Spannung zu verschiedenen Zeiten nach Einschalten, für verschiedene Feuchtigkeiten.

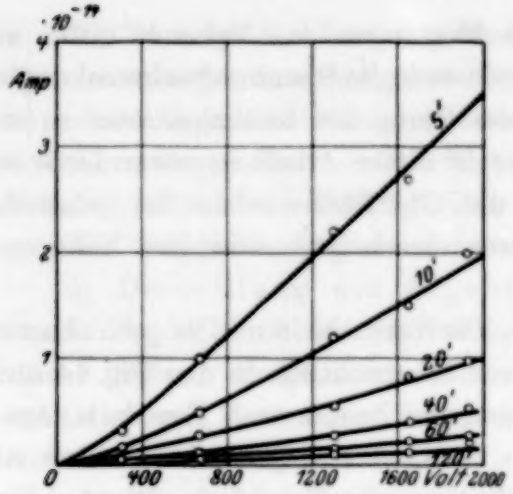


Fig. 15. 0 % rel. Feuchtigkeit.
Vorbeanspruchungen zwischen 7 und 24 h mit der betreffenden Spannung.

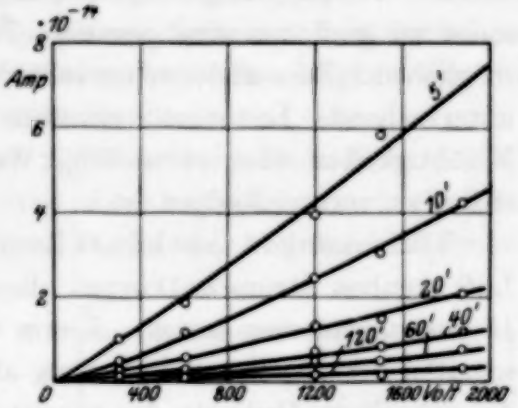


Fig. 17. 30 % rel. Feuchtigkeit.
Vorbeanspruchungen zwischen 3½ und 5 h mit der betreffenden Spannung.

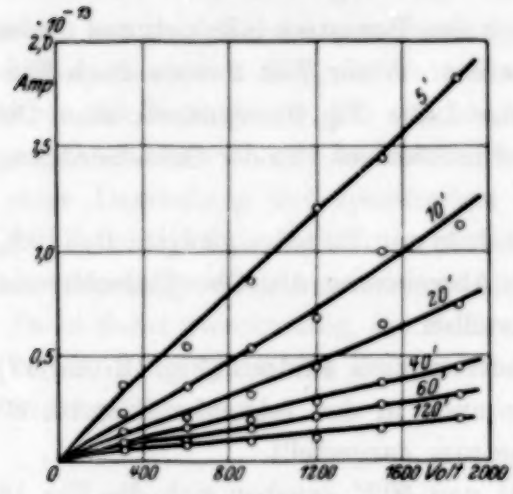


Fig. 19. 50 % rel. Feuchtigkeit.
Vorbeanspruchungen zwischen 4 und 5 h mit der betreffenden Spannung.

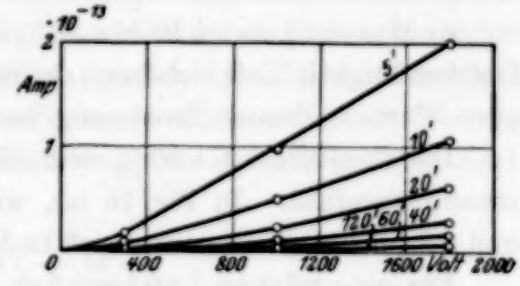


Fig. 21. 60 % rel. Feuchtigkeit.
Vorbeanspruchungen zwischen 4 und 4½ h mit der betreffenden Spannung.

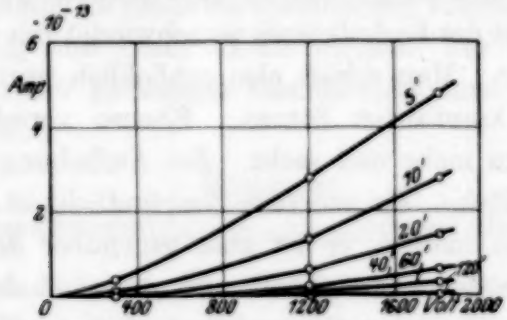


Fig. 23. 70 % rel. Feuchtigkeit.
Vorbeanspruchungen zwischen 2½ und 5 h mit der betreffenden Spannung.

Entladeströme in Funktion der Spannung zu verschiedenen Zeiten nach Ausschalten, für verschiedene Feuchtigkeiten.

Aus zwei Gründen wurden die Messungen im Vakuum nicht zu weiterer Genauigkeit gesteigert. Einmal waren die Spannungsschwankungen meist zu groß, um eine genauere Feststellung des Leitungsstroms zu ermöglichen. Zum anderen erreicht der in dieser Arbeit in erster Linie zu untersuchende Leitungsstrom über die Oberfläche schon bei relativen Feuchtigkeiten über etwa 30% Werte, denen gegenüber der Volumenstrom zu vernachlässigen ist.

b) Messung in trockener Luft. Die Versuche in mit Na getrockneter Luft ergaben Strom-Zeitkurven, die sich übersichtlich in den Fig. 14 und 15 zusammenfassen lassen. Hierin sind die Zeiten nach Ein- bzw. Ausschalten der angelegten Spannung als Parameter eingeführt. Abszisse ist die Spannung, Ordinate der unmittelbar gemessene gesamte Strom. Ein Schnitt parallel zur Stromachse ergibt eine Strom-Zeitkurve für die betreffende Spannung.

Der Leitungsstrom über und durch den Bernstein läßt sich aus diesen Messungen nicht ermitteln, da der Ladestrom zur Zeit $t = \infty$ nach Einschalten mit dem Sättigungsstrom der Luft (Fig. 6) identisch ist. Die Meßfehler für diese beiden Kurven sind mindestens von der Größenordnung des gesuchten Differenzstroms.

c) Messungen in 10 bis 90% relativer Feuchtigkeit. Bei 10% Luftfeuchtigkeit ließ sich noch keine Abweichung des Oberflächenstroms vom Wert bei bester Trocknung feststellen.

Die Ergebnisse bei 30% sind wieder in zwei Bildern (Fig. 16 und 17) zusammengefaßt. In Fig. 16 ist, wie auch in den folgenden Fig. 18, 20 und 22, der gesamte gemessene Ladestrom dargestellt.

Für eine relative Luftfeuchtigkeit von 50% ergeben sich die Fig. 18 und 19, für 60% die Fig. 20 und 21, für 70% die Fig. 22 und 23.

Die Messungen über 70% leiden an einer geringeren Reproduzierbarkeit. Die Zeitabhängigkeit des Ladestromes verschwindet mit wachsender Feuchtigkeit immer mehr. Man erhält also schließlich unmittelbar nach dem Einschalten einen konstanten Strom. Ebenso verschwindet der rückläufige Entladestrom mehr und mehr. Bei Aufhebung der E. M.-Erdung bleibt die Nadel in Ruhe. Bei erhöhter Empfindlichkeit läßt sich allerdings noch ein Rückstrom messen; er ist aber gegenüber dem Ladestrom von verschwindender Größenordnung, läßt sich daher in demselben Maßstabe nicht darstellen. Die Ströme wachsen so stark, daß eine Verfolgung derselben bis zur höchsten verfügbaren Spannung, 1800 Volt, infolge Fehlens geeigneter großer Luftkondensatoren unmöglich ist. Von der Verwendung eines Galvanometers wurde hier abgesehen.

Fig. 24 zeigt den besten gefundenen Wert für die Abhängigkeit des Stromes von der Spannung bei 90% relativer Feuchtigkeit. Der Strom ist wahrscheinlich noch zu groß infolge kleiner Schrammen in der — an sich sehr gut polierten — Oberfläche. Bei so hoher Feuchtigkeit sind die Messungen stark von Zufälligkeiten abhängig.

Ein merklicher Entladestrom war nicht mehr zu beobachten.

d) Darstellung der Ergebnisse durch Widerstandsgrößen. In den Fig. 14 bis 23 sind Ströme dargestellt, die über und durch 36 Probestücke fließen. Fragt man nach den spezifischen Werten des Volumen- und Oberflächenwiderstandes, so ist zu bedenken, daß bei Trockenheit der Oberflächenstrom gegen den Volumenstrom zu vernachlässigen ist, daß aber bereits bei relativen Feuchtigkeiten über etwa 30% der Volumenstrom klein ist gegen den sehr stark angewachsenen Oberflächenstrom. Bei einer Darstellung des spezifischen Oberflächenwiderstandes in Funktion der Feuchtigkeit erhielte man also für 0% einen durch die Ungenauigkeit der Messung vorgetäuschten unendlich großen Oberflächenwiderstand. Es ist daher zweckmäßig, die Rolle des Volumenwiderstandes bei Feuchtigkeiten in der Nähe von 0% durch Einführung des spezifischen Gesamtwiderstandes

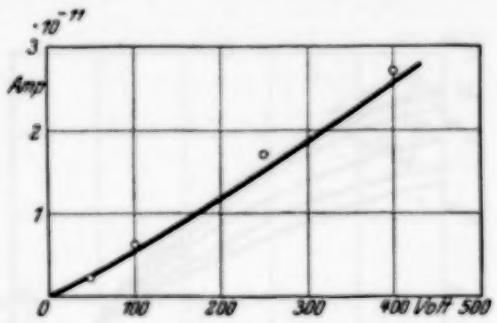


Fig. 24. Strom in Funktion der Spannung bei 90% rel. Feuchtigkeit.

$$r = R \cdot \frac{\pi d}{l} \Omega$$

(wo R = gemessener Gesamtwiderstand, πd = Zylinderumfang, l = Länge der Zylindermantellinie) an Stelle des spezifischen Volumen- und Oberflächenwiderstandes richtig zum Ausdruck zu bringen. Zur Bequemlichkeit wird hier unmittelbar der gemessene Gesamtwiderstand R pro Isolator eingeführt, so daß also

$$R = \frac{\text{Spannung}}{(\text{Gesamtstrom})\, t_{\text{nach Einschalten}} \text{ minus Luftstrom}} \cdot 36\,\Omega.$$

In diesem Sinne sind die Fig. 25 und 26 zu verstehen, welche den Widerstand R pro Isolator in logarithmischem Maßstabe in Funktion der Feuchtigkeit für die Spannungen 300 und 1800 Volt zu verschiedenen Zeiten nach Einschalten darstellen. Man sieht, daß die Zeitabhängigkeit des Ladestroms bei Feuchtigkeiten von etwa 80% praktisch verschwunden ist.

Nimmt man für den spezifischen Volumenwiderstand im Mittel 6,2 . 10^{19} Ω cm an, so berechnet sich aus ihm der (in Fig. 25 und 26 aufgetragene) Wert R für 0% bei $t = \infty$ mit den früheren Bezeichnungen wie folgt:

$$(R)_{\substack{0\,\% \\ t=\infty}} = \varrho \cdot \frac{l}{\pi d^2/4} = \frac{6{,}2 \cdot 10^{19} \cdot 4}{\pi} = 7{,}9 \cdot 10^{19}\,\Omega.$$

Nun erlaubt aber die hier bevorzugte, die Zeit als Parameter enthaltende Darstellung diesen Widerstand mit einiger Wahrscheinlichkeit unmittelbar aus dem Kurvenverlauf zu extrapolieren. Man sieht, daß die so gefundenen

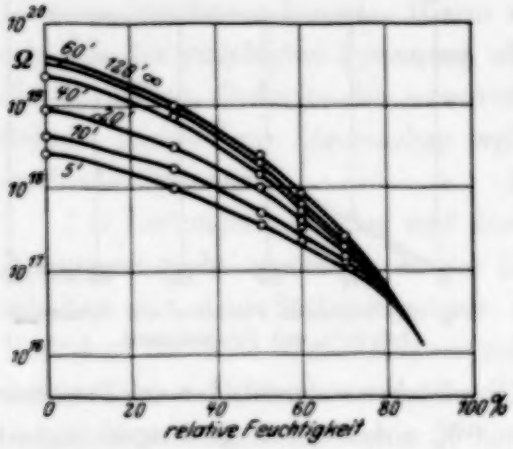


Fig. 25.
Gesamtwiderstand R für hochglanzpolierten gereinigten Preßbernstein von 10 mm Durchmesser und 10 mm Länge zu verschiedenen Zeiten nach Einschalten von 300 Volt, in Funktion der rel. Feuchtigkeit.

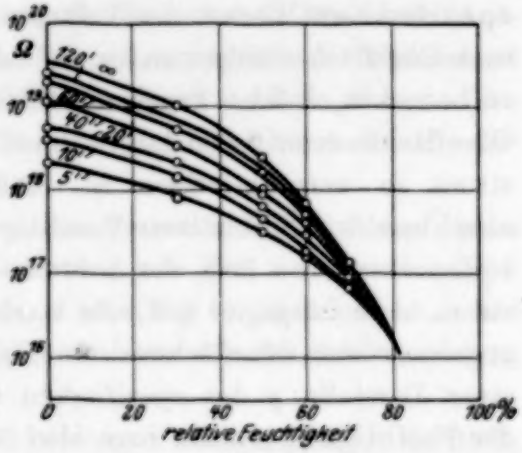


Fig. 26.
Gesamtwiderstand R für Preßbernstein nach Fig. 25 zu verschiedenen Zeiten nach Einschalten von 1800 Volt, in Funktion der rel. Feuchtigkeit.

Werte R für 0% und $t = \infty$ jedenfalls niedriger sind. Das bedeutet eben, der Oberflächenwiderstand bei Trockenheit ist nicht unendlich groß. Seine zahlenmäßige Berechnung ist jedoch recht unsicher und unterbleibt deshalb.

Die Widerstandswerte für $t = \infty$ aus Fig. 25 und 26 ergeben, zusammengefaßt, in bekannter Weise den Widerstand auf Grund der Leitungsströme, den wir den wahren Gesamtwiderstand nennen wollen (Fig. 27).

§ 10. Messungen an Bernstein mit Ceresinüberzug.

Es wurde nunmehr versucht, die starke Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von der Feuchtigkeit durch einen Überzug mit Ceresin zu beseitigen. Nach Messungen von Curtis* beträgt dessen Volumenwiderstand mehr als $5 \cdot 10^{18}$ Ω cm, der spezifische Gesamtwiderstand $r = 10^{17}$ Ω (an Platten gemessen), unabhängig von der Luftfeuchtigkeit.

* H. L. Curtis, l. c.

Reinstes Ceresin (Kahlbaum) wurde elektrisch geschmolzen und die vorher sorgfältig gereinigten polierten 36 Probekörper kurz eingetaucht. Ein Wasserbad mußte mit Rücksicht auf Dämpfe vermieden werden. Das Ergebnis der Messungen bei 0, 50 und 90% relativer Feuchtigkeit und einer Spannung von 1650 Volt zeigt Fig. 28.

Ein Vergleich mit Fig. 27 lehrt, daß der Eigenwiderstand des Überzugs bis etwa 60% relativer Feuchtigkeit so groß ist, daß ein Ceresinieren unvorteilhaft ist. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß man durch Eintauchen

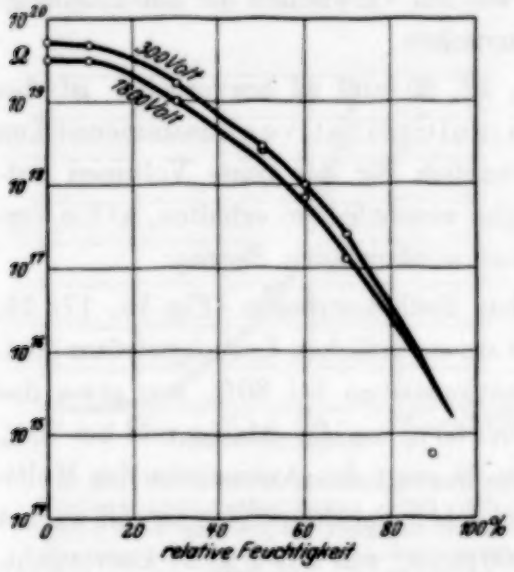


Fig. 27.
Gesamtwiderstand R für hochglanzpolierten gereinigten Preßbernstein von 10 mm Durchmesser und 10 mm Länge auf Grund der Leitungsströme bei verschiedener Spannung, in Funktion der rel. Feuchtigkeit.

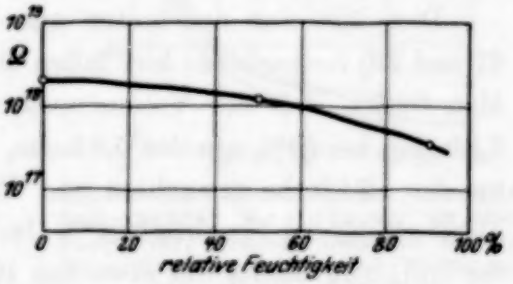


Fig. 28.
Gesamtwiderstand R für Preßbernstein nach Fig. 27 auf Grund der Leitungsströme bei 1650 Volt und Ceresinüberzug, in Funktion der rel. Feuchtigkeit.

der gut polierten Probestücke in eine Lösung von Ceresin oder verwandten Kohlenwasserstoffen in Petroläther zu wesentlich dünneren Überzügen gelangen kann, die eine geringere Eigenleitfähigkeit bei gleich guten Oberflächeneigenschaften haben.

§ 11. Der Polarisationsstrom.

a) Einfluß der Feuchtigkeit. Den bei trockenem Bernstein beobachteten Nachwirkungsstrom — eine bei allen Isolatoren auftretende Anomalie — kann die Maxwellsche Theorie unter der Voraussetzung erklären, daß der Stoff nicht vollkommen frei von Beimengungen mit anderer Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit ist*. Dieser Strom ist jedenfalls ein reiner Volumeneffekt.

* Siehe z. B. K. W. Wagner, Ann. d. Phys. (4) **40**, 817, 1913.

Es war daher zu erwarten, daß es für seine Absolutgröße (bei stets gleicher Spannung) belanglos sei, ob sich der Bernstein in trockener oder feuchter Luft befindet. Bei Feuchtigkeit wäre er vermehrt um den über die Oberfläche fließenden (nahezu) zeitunabhängigen Leitungsstrom. Bei Feuchtigkeit wäre also eine Parallelverschiebung der Strom-Zeitkurve für trockenen Preßbernstein in Richtung der Ordinate vorzunehmen, die irgendeine Funktion dieser Feuchtigkeit* ist. Für den Fall, daß dieser Leitungsstrom den Polarisationsstrom des Dielektrikums größenordnungsmäßig sehr stark überwiegt, war ein Verwischen der Zeitabhängigkeit des beobachteten Stroms vorauszusehen.

Wie jedoch aus den Fig. 14, 16, 18, 20 und 22 hervorgeht, ist das nicht der Fall. Es findet vielmehr ein multiplikatives Zusammenwirken statt, d. h. der Charakter der ursprünglich für das reine Volumen aufgenommenen Zeitabhängigkeit bleibt (im wesentlichen) erhalten, affin vergrößert um einen von der Feuchtigkeit abhängenden Betrag.

Dies läßt sich am besten aus den Entladeströmen (Fig. 15, 17, 19, 21 und 23) beobachten; hier fallen die unwesentlichen Leitungsströme fort. Man findet, daß der Volumenpolarisationsstrom bei 30% um etwa das 2,2fache, bei 50% um das 5,8fache, bei 60% um das 8fache und bei 70% um das 15,5fache gewachsen ist. Fig. 29 zeigt das Anwachsen des Multiplikators mit der Feuchtigkeit**. Im gleichen Feuchtigkeitsintervall wächst der Leitungsstrom um etwa das 1000fache, was aus Fig. 27 hervorgeht. Bei höherer Feuchtigkeit verwischt sich die Zeitabhängigkeit des Ladestroms allmählich, um schließlich sofort nach Einschalten einen konstanten, mit dem Leitungsstrom identischen Wert zu geben. In dem Bereich hoher Feuchtigkeiten entsprechen die Ergebnisse also den Erwartungen.

b) Einfluß von Staub und von chemischen Verunreinigungen. Für die Lokalisierung des feuchtigkeitsabhängigen Polarisationsstroms ist die Feststellung von Bedeutung, daß er unabhängig von der Größe des Leitungsstroms ist. Dabei dürfen die Oberflächen jedoch nicht chemisch

---

* Und der Höhe der angelegten Spannung, die aber hier voraussetzungsgemäß konstant bleibt.

** Der Wert für 60% fällt offensichtlich heraus. Verdeutlicht wird dieses noch durch einen anderen Umstand: Bildet man nämlich nach dem Verfahren von § 8 die Differenz Ladestrom minus Entladestrom zu einer bestimmten Zeit nach Ein- bzw. Ausschalten, z. B. 10 Minuten, so findet man bei allen Feuchtigkeiten einen zeitlich konstanten Strom, der mit dem Leitungsstrom ($t = \infty$ nach Einschalten) identisch ist. Nur bei 60% ergibt sich eine ausgeprägte Zeitabhängigkeit des Leitungsstromes, eben weil der Rückstrom verhältnismäßig zu klein ist.

verunreinigt sein. Mit anderen Worten: Gesetzt den Fall, die Oberflächen wären verstaubt, man beobachte also bei einer bestimmten Feuchtigkeit und einer bestimmten Spannung Werte für den Leitungsstrom, die vom Normalwert nach oben abweichen. Dann ist der jeweils beobachtete Rückstrom in allen Fällen derselbe, d. h. nur eine Funktion der Feuchtigkeit und der Höhe der Spannung, mit der der Bernstein vorher beansprucht wurde. Dies zeigt Fig. 30 für drei verschiedene Grade fortgeschrittener

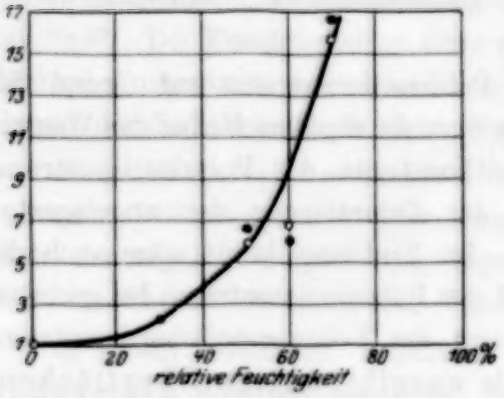


Fig. 29. Multiplikator des Entladestroms [Volumenpolarisationsstrom (bei 0%) gleich Eins gesetzt], in Funktion der rel. Feuchtigkeit. Gewonnen aus den Stromwerten: ○ = 5 Minuten nach Ausschalten, ⊗ = 10 Minuten nach Ausschalten von 1800 Volt.

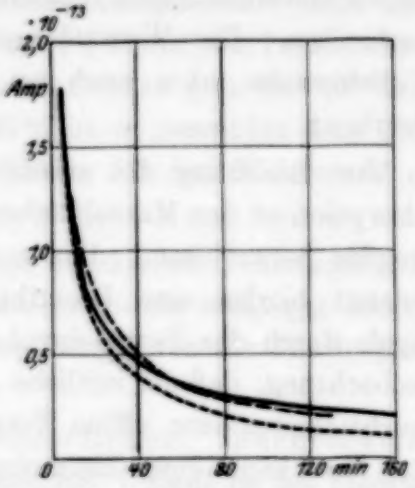


Fig. 30. Entladeströme bei verschieden starker Verstaubung der Oberfläche. Zur besseren Übersicht sind die Meßpunkte fortgelassen. Rel. Feuchtigkeit 50%. Spannung 1500 Volt.

Vorbeanspruchung mit dieser Spannung:
bei ——— 48 Stdn., — — — 7 Stdn.,
· · · · · $4^1/_2$ Stdn..

Die Leitungsströme betrugen:
bei ——— $1{,}75 \cdot 10^{-14}$ Amp.,
— — — $5{,}2 \cdot 10^{-14}$ Amp.,
· · · · · · $3{,}8 \cdot 10^{-14}$ Amp.

Verstaubung. Ausdrücklich sei bemerkt, daß eine chemische Verunreinigung der Mantelfläche (durch irgendwelche Elektrolyte) bedeutend größere Werte für den Rückstrom liefert.

c) Einfluß der elektrischen Vorbeanspruchung. Aus Fig. 30 läßt sich aber noch ein Schluß auf die Abhängigkeit des Entladestroms von der Dauer der Vorbeanspruchung mit einer gewissen Spannung ziehen. Man sieht, daß der Charakter und die Größe des Rückstroms keine wesentliche Änderung erfahren, wenn die Dauer der Vorbeanspruchung mit Spannung sich von $4^1/_2$ auf 48 Stunden vergrößert. Hiermit ist eine nachträgliche Rechtfertigung der in § 8 beschriebenen Methode zur Ermittlung des Leitungsstroms gegeben.

d) Versuche zur Deutung der Feuchtigkeitsabhängigkeit. Eine Beeinflussung der dielektrischen Anomalien durch Feuchtigkeit ist bei hygroskopischen Isolierstoffen seit langem bekannt. Sie hat durch Evershed* eine sehr plausible Deutung gefunden. Da keine Anhaltspunkte für eine Absorption von Wasserdampf bei Bernstein bestehen, scheidet diese Deutung hier aus.

Man ist daher versucht, das Zustandekommen der zusätzlichen, feuchtigkeitsabhängigen Polarisation der adsorbierten Wasserhaut zuzuschreiben. Der Wasserdampf wird an der Mantelfläche der Zylinder, möglicherweise aber auch an der Übergangsschicht Bernstein—Metall adsorbiert.

Zur Erklärung des zusätzlichen Polarisationsstroms auf Grund der Adsorption an den Mantelflächen kann man die dipolare Natur des Wasserdampfes heranziehen. Die große Zeitkonstante des Polarisationsstroms verlangt hierbei eine Beeinflussung der Orientierung der angelagerten Dipole durch das Bernsteinvolumen. Im Einklang damit wäre auch die Beobachtung, daß der zeitliche Ablauf des Polarisationsstroms bei geringen Feuchtigkeiten eine affine Vergrößerung des Volumenpolarisationsstroms ist. Man kann diese Erscheinung als unselbständige Oberflächenpolarisation bezeichnen.

Ein Einfluß der Wasserhäute an den Kontaktstellen auf die Feuchtigkeitsabhängigkeit des Polarisationsstroms ist auf Grund der Versuche recht unwahrscheinlich. Nach dem Einschrauben der Bernsteinzylinder in die Metallbüchsen wurden hier keinerlei Veränderungen mehr vorgenommen. Allein die sorgfältige Reinigung des zylindrischen Teils der Oberflächen genügte, um die Erscheinungen reproduzierbar zu machen.

Für die Vorstellung eines Sitzes der zusätzlichen Polarisation auf den Mantelflächen spricht besonders der Umstand, daß der Entladestrom bei konstanter Feuchtigkeit und Spannung durch chemische Verunreinigungen vergrößert wird.

Zusammenfassung.

Der Oberflächenwiderstand von Preßbernstein in zylindrischer Form wird in seiner Abhängigkeit von Feuchtigkeit, Spannung und Zeit in Luft bei Beanspruchung mit Gleichspannung mit dem Quadrantelektrometer gemessen.

---

* S. Evershed, Journ. Inst. Electr. Engin. **52**, 51, 1913; K. W. Wagner, Elektrot. ZS. **35**, 887, 1914.

Dabei ergibt sich:

1. Der beobachtbare Strom beim Anlegen der Spannung setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

a) dem zeitlich konstanten Leitungsstrom über die Oberfläche. Er ist bei konstanter Spannung stark abhängig von der relativen Luftfeuchtigkeit und nimmt bei konstanter Feuchtigkeit linear mit der Spannung zu.

b) dem zeitlich konstanten Volumenleitungsstrom. Aus einer Messung im Vakuum ergibt sich der Volumenwiderstand von Preßbernstein in befriedigender Übereinstimmung mit Neumann zu $\varrho = 6{,}4 \cdot 10^{19}\,\Omega\,\mathrm{cm}$ bei 22,8°. Bei Feuchtigkeiten über etwa 30% ist er gegenüber dem Oberflächenleitungsstrom zu vernachlässigen. Werte für den Widerstand auf Grund der Leitungsströme siehe Fig. 27.

c) dem zeitlich veränderlichen, auf dielektrischen Anomalien beruhenden Volumenpolarisationsstrom. Derselbe ist nur abhängig von der Höhe der angelegten Spannung, dagegen unabhängig von der Feuchtigkeit, d. h. ein Charakteristikum des Volumens.

d) einem ebenfalls zeitlich veränderlichen, feuchtigkeitsabhängigen Polarisationsstrom. Sein zeitlicher Verlauf ist bei niedriger Feuchtigkeit eine affine Vergrößerung des reinen Volumenpolarisationsstroms. Mit zunehmender Feuchtigkeit nimmt seine Zeitkonstante ab. Bei etwa 80% ist seine Zeitabhängigkeit praktisch verschwunden. Man erhält hier also bei Einschalten unmittelbar den Oberflächenleitungsstrom. Der zeitlich veränderliche Anteil des Volumenpolarisationsstroms ist hier vernachlässigbar.

2. Beim Ausschalten der Spannung und Kurzschließen des Bernsteinpräparats wird ein Rückstrom beobachtet. Er beruht auf der Umkehrbarkeit der Ströme 1c und 1d und hat den gleichen zeitlichen Verlauf.

3. Chemische Verunreinigungen der Mantelfläche erhöhen bei unveränderter Feuchtigkeit und Spannung Leitungsstrom (1a) und Polarisationsstrom (1d), Staub dagegen nur den Leitungsstrom.

4. Die unter 1d und 2 beschriebene Erscheinung wird nach folgenden zwei Gesichtspunkten zu deuten versucht:

a) als Wirkung von Wasserhäuten an den Kontaktstellen Metall—Bernstein;

b) als Beeinflussung der an den Mantelflächen adsorbierten Wasserdipole durch das polarisierte Bernsteinvolumen. Mit Rücksicht auf 3 hat diese Vorstellung mehr Wahrscheinlichkeit.

5. Reproduzierbar werden vorstehende Ergebnisse erst durch Anwendung eines besonderen Reinigungsverfahrens für die Oberflächen. In Verbindung mit diesem läßt sich ein möglichst hohes Isolationsvermögen durch vorhergehendes Erwärmen, Anwendung scharfer Trockenmittel (Na) und sorgfältiges Fernhalten von Staub erzielen. Die bestehende Ansicht über die zweckmäßigste Behandlung von Isolierbernstein erscheint hierdurch begründet.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Regener, für die Anregung zu dieser Arbeit und für die freundliche Unterstützung, welche er mir zuteil werden ließ, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Dank gebührt ferner der Notgemeinschaft, welche in freundlicher Weise Mittel zur Durchführung der Arbeit zur Verfügung stellte, sowie Herrn cand. phys. W. Gnann für seine wertvolle Hilfe bei den Schlußmessungen.

Bemerkungen über die Rolle der Eigenenergie des Elektrons in der Quantentheorie der Strahlung.

Von **I. Waller** in Upsala, zurzeit in Zürich.

(Eingegangen am 24. März 1930.)

Am Beispiel eines freien Elektrons wird die Frage erörtert, ob nach den Methoden der Diracschen Strahlungstheorie die Berechnung der Rückwirkung des Feldes eines freien Elektrons auf das Elektron möglich ist. Auch in der nichtrelativistischen Theorie scheinen dabei prinzipielle Schwierigkeiten im Wege zu stehen.

Die Arbeiten von Heisenberg und Pauli über die relativistische Formulierung der Quantentheorie† haben die Schwierigkeiten offenbar gemacht, welche wegen der nach der Theorie unendlich großen elektromagnetischen Eigenenergie des Elektrons einer exakten Formulierung der Quantentheorie noch im Wege stehen. Oppenheimer†† hat kürzlich im Anschluß an jene Arbeiten diese Schwierigkeiten näher untersucht. Der Zweck der vorliegenden Note ist, diese Ergebnisse für den Fall eines freien Elektrons näher auszuführen, wobei auch die entsprechende Frage im Anschluß an die ursprüngliche nichtrelativistische Diracsche Strahlungstheorie betrachtet wird.

Wird die Diracsche relativistische Dynamik des Elektrons mit der Diracschen Strahlungstheorie††† kombiniert, so erhält man für ein freies Elektron ein System von Wellengleichungen††††, welche für die Fälle aufgeschrieben werden, wo die Wellenfunktion der linken Seite sich auf Zustände mit bzw. null, eins, zwei ... Photonen bezieht. Geht man ferner zu dem Fall über, wo die Photonenzustände kontinuierlich verteilt sind (unendlich großer Hohlraum), so sind diese Gleichungen von der Form

$$\left.\begin{aligned}
[-W+E^k(\boldsymbol{p})]\,\Phi(\boldsymbol{p}k) &= \gamma\sum_{k'}\sum_{\mu}\int S_\mu\, A^{\boldsymbol{p}\,k}_{\boldsymbol{p}-\boldsymbol{\varkappa},k'}\,\varkappa^{-1/2}\,\Phi(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{\varkappa},k'\varkappa\mu)\,d\boldsymbol{\varkappa},\\
[-W+E^k(\boldsymbol{p})+c\varkappa]\,\Phi(\boldsymbol{p}k\varkappa\mu) &= \gamma\sum_{k'} S_\mu\, A^{\boldsymbol{p}\,k}_{\boldsymbol{p}+\boldsymbol{\varkappa},k'}\,\varkappa^{-1/2}\,\Phi(\boldsymbol{p}+\boldsymbol{\varkappa},k')\\
&\quad+\gamma\sum_{k'}\sum_{\mu'}\int S_{\mu'}\, A^{\boldsymbol{p}\,k}_{\boldsymbol{p}-\boldsymbol{\varkappa},k'}\,\varkappa'^{-1/2}\,\Phi(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{\varkappa}',k'\varkappa\mu\varkappa'\mu')\,d\boldsymbol{\varkappa}'
\end{aligned}\right\}\quad(1)$$

usw., mit

$$A^{\boldsymbol{p}',k}_{\boldsymbol{p},k'} = h^3 u^{*k}(\boldsymbol{p})\,\varrho_1\,\sigma\,u^k(\boldsymbol{p}),\quad \gamma=\left(\frac{e^2c}{2\pi h}\right)^{1/2},\quad \varkappa=|\boldsymbol{\varkappa}|.$$

† W. Heisenberg und W. Pauli, ZS. f. Phys. **56**, 1, 1929; **59**, 168, 1930.

†† R. Oppenheimer, Phys. Rev. **35**, 461, 1930.

††† P. Dirac, Proc. Roy. Soc. London **114**, 243, 710, 1927.

†††† I. Waller, ZS. f. Phys. **61**, 721, 1930. Aus der zitierten Arbeit von Oppenheimer folgt, daß diese Gleichungen auch aus der Heisenberg-Paulischen Theorie bei Weglassung der elektrostatischen Selbstenergie folgen.

Die $\varkappa$ bedeuten die Impulse der Photonen, die $S_\mu (\mu = 1, 2;\ S_\mu \perp \varkappa)$ geben deren Polarisation an. Die Lösungen der Diracschen Gleichungen für ein freies Elektron mit dem Impuls p sind dabei als Funktionen des Lagevektors x des Elektrons in der Form $u^k(p)\, e^{\frac{2\pi i}{h}[px - E^k(p)]t}$ geschrieben, mit $k = 1, 2, 3, 4$ und $u^{*k'}(p) u^k(p) = h^{-3}\delta(k' - k)$. Dabei soll $E^{(1)} = E^{(2)} > 0$, $E^{(3)} = E^{(4)} < 0$ sein. Ferner soll z. B. $|\Phi(p k \varkappa \mu)|^2\, dp\, d\varkappa$ die Wahrscheinlichkeit dafür geben, daß das Elektron im Zustandsbereich (dp, k) ist und daß zugleich ein freies Photon vorhanden ist, das in den Bereich $(d\varkappa, \mu)$ gehört.

Es wird nun eine Lösung dieser Gleichungen gesucht, die einem mit dem Impuls p_0 bewegten und nur mit seinem Eigenfeld in Wechselwirkung befindlichen Elektron entspricht. Die Lösung wird in bezug auf die Wechselwirkungsglieder in (1) entwickelt†, nämlich in der Form

$$\Phi(p k) = \Phi_0(p k) + \Phi_1(p k) + \cdots, \quad \Phi(p k \varkappa \mu) = \Phi_1(p k \varkappa \mu) + \cdots,$$
$$W = W_0 + W_1 + W_2 + \cdots$$

angesetzt, mit $\Phi_0(p k) = a_k \delta(p - p_0)$, wobei $a_3 = a_4 = 0$. Die Indizes der Φ und W geben deren Größenordnung (in bezug auf γ) an. Es folgt $W_0 = E^{(1)}(p_0) = E(p_0)$; $W_1 = 0$, und für W_2 die Säkulargleichung

$$W_2 a_k - \sum_{k'=1}^{2} W_{kk'} a_{k'} = 0$$

mit

$$W_{kk'} = -\gamma^2 \sum_{l=1}^{4} \sum_{\mu=1}^{2} \int \frac{(S_\mu A^{p_0 k}_{p_0 - \varkappa, l})(S_\mu A^{p_0 - \varkappa, l}_{p_0 k'})}{\varkappa[-E(p_0) + E^l(p_0 - \varkappa) + c\varkappa]}\, d\varkappa.$$

Ausführung der Summationen in bezug auf l und μ gibt††

$$W_{kk'} = -\gamma^2 h^{-3} \int u^{*k}(p_0)\, \frac{[p_0 + \varkappa - n(n p_0)]\, \varrho_1 \sigma + \varkappa}{\varkappa E(p_0) - c\varkappa p_0}\, u^{k'}(p_0)\, d\varkappa$$

mit

$$n = \frac{\varkappa}{\varkappa}.$$

Wird die x_3-Achse in die Richtung p_0 gelegt, und benutzt man für die $u^k(p)$ früher angegebene Werte, so läßt sich die Integration über alle Richtungen von $\varkappa$ leicht ausführen, und es folgt $W_{kk'} = 0$ für $k \neq k'$, ferner mit $p_0 = |p_0|$

$$W_{11} = W_{22} = W_2(p_0)$$
$$= \frac{e^2}{h}\left[\frac{m^2 c^3}{p_0 E(p_0)} \log \frac{E(p_0) + c p_0}{E(p_0) - c p_0} - 2\right] \int_0^\infty d\varkappa + \frac{2 e^2 c}{h E(p_0)} \int_0^\infty \varkappa\, d\varkappa.$$

† Über die entsprechende Entwicklung für ein gebundenes Elektron siehe R. Oppenheimer, l. c.

†† Vgl. dazu I. Waller, l. c.

Folglich wird $W_2(p_0)$ unendlich groß und ebenso die Differenzen $W_2(p_0) - W_2(p_0')$ für $p_0 \neq p_0'$. Die unendlichen Teile der Eigenwertstörungen zweiter Näherung für zwei Zustände mit verschiedenem Absolutwert des Impulses können sich also nicht kompensieren*. Diese Rechnung läßt natürlich die Möglichkeit offen, daß der Fehler im Näherungsverfahren liegt. Dieses Lösungsverfahren scheint aber dem Sinne der Theorie zu entsprechen, da die Ladung prinzipiell beliebig klein gedacht werden kann. Ein anderes Lösungsverfahren scheint auch allgemein kaum möglich zu sein.

Es soll nun eine entsprechende Rechnung durchgeführt werden für den Fall, daß in der Bewegungsgleichung des Elektrons Glieder von der Größenordnung v^2/c^2 gegen Eins vernachlässigt werden, wie es Dirac in der ursprünglichen Fassung seiner Strahlungstheorie gemacht hat. Die Retardierung der elektrischen Kräfte wird jedoch berücksichtigt. Statt (1) erhalten wir die Gleichungen

$$[W - E(\boldsymbol{p})]\,\Phi(\boldsymbol{p}) = \frac{\gamma}{mc}\int S_\mu\, \boldsymbol{p}\,\varkappa^{-1/2}\,\Phi(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{\varkappa}, \varkappa\mu)\,d\boldsymbol{\varkappa},$$

$$\begin{aligned}[W - E(\boldsymbol{p}) - c\varkappa]\,\Phi(\boldsymbol{p}\varkappa\mu) = \frac{\gamma}{mc}\,[&S_\mu\,\boldsymbol{p}\,\varkappa^{-1/2}\,\Phi(\boldsymbol{p}+\boldsymbol{\varkappa}) \\ &+ \sum_{\mu'}\int S_{\mu'}\,\boldsymbol{p}\,\varkappa'^{-1/2}\,\Phi(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{\varkappa}', \varkappa\mu\varkappa'\mu')]\,d\boldsymbol{\varkappa}' \\ &+ \frac{\gamma^2}{mc^2}\sum_{\mu'}\int S_\mu S_{\mu'}(\varkappa\varkappa')^{-1/2}\,\Phi(\boldsymbol{p}+\boldsymbol{\varkappa}-\boldsymbol{\varkappa}', \boldsymbol{\varkappa}'\mu')\,d\boldsymbol{\varkappa}' \\ &\text{usw.}\end{aligned}$$

Werden dieselben Entwicklungen wie im relativistischen Falle benutzt mit $\Phi_0(\boldsymbol{p}) = a\,\delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}_0)$, so folgt

$$\begin{aligned}W_2(p_0) &= \frac{\gamma^2}{m^3c^2}\int \sum_\mu \frac{(S_\mu \boldsymbol{p})^2}{E(\boldsymbol{p}_0) - E(\boldsymbol{p}_0-\boldsymbol{\varkappa}) - c\varkappa}\,d\boldsymbol{\varkappa} \\ &= \frac{e^2}{4mchp_0}\int_0^\infty \Big\{[(2mc+\varkappa)^2 - 4p_0^2]\log\frac{2mc+\varkappa+2p_0}{2mc+\varkappa-2p_0} - 4p_0(2mc+\varkappa)\Big\}\,d\varkappa,\end{aligned}$$

und man begegnet hier denselben Schwierigkeiten wie im relativistischen Falle.

---

* Ein entsprechendes Ergebnis für gebundene Elektronen wurde l. c. von R. Oppenheimer auf einem weniger direkten Wege erhalten.

Will man die Streuung durch ein freies Elektron untersuchen, so hat man nach dem angegebenen Näherungsverfahren im relativistischen Falle etwa zu setzen:

$$\Phi(p\,k\,\varkappa\,\mu) = a_k\,\delta(p-p_0)\,\delta(\varkappa-\varkappa_0)\,\delta(\mu-\mu_0) + \Phi_1(p\,k\,\varkappa\,\mu) + \cdots,$$
$$\Phi(p\,k) = \Phi_1(p\,k) + \cdots, \quad \Phi(p\,k\,\varkappa\,\mu\,\varkappa'\,\mu') = \Phi_1(p\,k\,\varkappa\,\mu\,\varkappa'\,\mu') + \cdots,$$
$$W = W_0 + W_1 + W_2 + \cdots$$

Dabei folgt allerdings für W_2 ein divergentes Integral, für $\Phi_2(p\,k\,\varkappa\,\mu)$ folgt aber ein vernünftiger Ausdruck, der in erster Annäherung die Streuwelle gibt. Das Näherungsverfahren läßt sich aber zur Berechnung der Rückwirkung der Streustrahlung nicht weiterführen.

Es sei ferner darauf hingewiesen, daß eine der unendlichen Eigenwertstörung zweiter Näherung entsprechende Schwierigkeit auch bei Benutzung unperiodischer Lösungen auftritt. Geht man von einem zur Zeit $t = 0$ vorhandenen Zustand k des Systems Atom + Strahlungsfeld aus, so folgt aus den Diracschen Gleichungen zweiter Näherung*, daß a_k unendlich groß wird (a_k = Wahrscheinlichkeitsamplitude des Zustandes k), d. h. daß a_k mit der Zeit unendlich schnell wächst. Dieser Umstand wird jedoch erst bei der Berechnung höherer Näherungen praktisch von Bedeutung.

Es ist auch klar, daß die hier hervorgehobenen Schwierigkeiten damit in direktem Zusammenhang stehen, daß das Elektron als punktförmiges Gebilde angenommen worden ist**.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Pauli für viele wertvolle und aufklärende Gespräche über die Frage der Eigenenergie bestens danken.

Zürich, Physikalisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, März 1930.

---

* P. Dirac, Proc. Roy. Soc. London **114**, 710, 1927, Anfang § 5.
** Vgl. W. Heisenberg und W. Pauli, l. c.

Das Oszillatorproblem nach der Diracschen Theorie.

Von **K. Nikolsky** in Leningrad.

(Eingegangen am 19. April 1930.)

Der Energieoperator des Oszillatorproblems hat nach der Diracschen Theorie ein Streckenspektrum. Die Lösung verhält sich asymptotisch im Unendlichen wie eine Welle mit endlicher Amplitude. Gewisse Werte der Energie sind jedoch dadurch ausgezeichnet, daß für sie die Amplitude im Unendlichen besonders klein wird; diese Werte können in einem gewissen Sinne als Eigenwerte gedeutet werden. Die Schwierigkeit besteht auch in der vor-Diracschen relativistischen Wellengleichung.

1. In der vorliegenden Arbeit wird der Oszillator nach der Diracschen* Theorie behandelt.

Es seien q_1, q_2, q_3 die rechtwinkligen Koordinaten, p_1, p_2, p_3 die Operatoren für die zugehörigen Impulse. Wir nehmen an, daß die potentielle Energie U nur von q_1 abhängt, und schreiben den Diracschen Energieoperator in der Form

$$H = c(\alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3) + U(q_1) + \alpha_4 m c^2,$$

p_2 und p_3 sind offenbar Integrale der Bewegungsgleichungen. Ein weiteres Integral ist

$$L = -i\alpha_2\alpha_3\alpha_4\left|\alpha_4 + \frac{1}{mc}(\alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3)\right|,$$

denn dieser Operator kommutiert mit H. Wegen

$$L^2 = 1 + \frac{1}{m^2 c^2}(p_2^2 + p^2)$$

sind die Eigenwerte von L absolut größer als 1. Mit Hilfe des Operators L läßt sich der Energieoperator H wie folgt ausdrücken:

$$H = c\alpha_1 p_1 + i\alpha_4\alpha_3\alpha_2 mc^2 L + U(q_1).$$

Da L ein Integral ist, können wir die Gleichungen

$$H\psi = \lambda\psi, \tag{1}$$

$$L\psi = l\psi \tag{1*}$$

simultan betrachten. Setzen wir

$$\alpha_1 = -\sigma_3, \quad \alpha_2 = \varrho_1\sigma_2, \quad \alpha_3 = \sigma_1, \quad \alpha_4 = \varrho_2\sigma_2,$$

wo σ und ϱ die Diracschen Matrizen sind, so wird

$$i\alpha_4\alpha_3\alpha_2 = -\varrho_3\sigma_1,$$

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 610, 1928.

und die Gleichung (1) wird

$$[-c\sigma_3 p_1 - mc^2 l \varrho_3 \sigma_1 + U(q_1)]\psi = \lambda\psi$$

oder ausführlich geschrieben:

$$(\lambda - U)\psi_1 + \frac{hc}{i}\frac{\partial \psi_1}{\partial q_1} + mc^2 l \psi_2 = 0, \tag{2}$$

$$(\lambda - U)\psi_2 - \frac{hc}{i}\frac{\partial \psi_2}{\partial q_1} + mc^2 l \psi_1 = 0, \tag{2*}$$

$$(\lambda - U)\psi_3 + \frac{hc}{i}\frac{\partial \psi_3}{\partial q_1} - mc^2 l \psi_4 = 0, \tag{3}$$

$$(\lambda - U)\psi_4 - \frac{hc}{i}\frac{\partial \psi_4}{\partial q_1} - mc^2 l \psi_3 = 0. \tag{3*}$$

Das Gleichungssystem (3), (3*) ist von derselben Form wie (2), (2*); es genügt daher, sich mit (2) und (2*) zu befassen.

Führen wir in (2*) für ψ_2 seinen Wert aus der Gleichung (2) ein, so erhalten wir

$$h^2\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial q^2} + \left[\frac{(\lambda - U)^2}{c^2} - \frac{h}{c}\,i\frac{\partial U}{\partial q} - m^2c^2l^2\right]\psi_1 = 0.$$

Analog wird

$$h^2\frac{\partial^2 \psi_2}{\partial q^2} + \left[\frac{(\lambda - U)^2}{c^2} + \frac{h}{c}\,i\frac{\partial U}{\partial q} - m^2c^2l^2\right]\psi_2 = 0.$$

Wir nehmen nun an, daß die potentielle Energie $U(q_1)$ die Form

$$U(q) = \tfrac{1}{2} m \nu_0^2 q^2$$

hat. Führen wir dann durch

$$x = q \cdot \sqrt{\frac{m\nu_0}{h}}$$

die neue unabhängige dimensionslose Variable x ein, und setzen wir

$$\varepsilon = \frac{h\nu_0}{mc^2|l|}$$

und

$$\lambda = E \cdot h\nu_0 + l \cdot mc^2, \tag{4}$$

so transformieren sich die beiden Gleichungen in

$$\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} + \left\{\varepsilon\left[E - \frac{x^2}{2}\right]^2 + 2E - x^2 - ix\sqrt{\varepsilon}\right\}\psi_1 = 0, \tag{5}$$

$$\frac{\partial^2 \psi_2}{\partial x^2} + \left\{\varepsilon\left[E - \frac{x^2}{2}\right]^2 + 2E - x^2 + ix\sqrt{\varepsilon}\right\}\psi_2 = 0. \tag{5*}$$

Um von der relativistischen auf die gewöhnliche Mechanik überzugehen, haben wir λ durch (4) zu ersetzen und den Grenzübergang $c \to \infty$

zu vollziehen. Setzen wir also in (5) $\varepsilon \to 0$, so bekommen wir die Gleichungen:

$$\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x^2} + (2E - x^2)\,\psi_1 = 0, \tag{6}$$

$$\frac{\partial^2 \psi_2}{\partial x^2} + (2E - x^2)\,\psi_2 = 0. \tag{6*}$$

Daher reduziert sich (5) auf die gewöhnliche Schrödingersche Gleichung (6).

2. Wir können jetzt zur Untersuchung der Gleichung (5) übergehen.

Um das Verhalten von ψ im Unendlichen zu untersuchen, transformieren wir die Gleichung (5) durch die Substitution

$$\frac{1}{\psi}\frac{\partial \psi}{\partial x} = u$$

auf eine Riccatische Differentialgleichung. Gleichung (5) nimmt dann die Form an:

$$\frac{du}{dx} + u^2 = -\frac{\varepsilon}{4}x^4 + (\varepsilon E + 1)\,x^2 \mp i\sqrt{\varepsilon}\cdot x - E(\varepsilon E + 2). \tag{7}$$

Wir machen den Ansatz:

$$u = \pm\frac{i\sqrt{\varepsilon}}{2}x^2 + Ax + B + \frac{C}{x} + \cdots \tag{8}$$

und erhalten zur Berechnung der Koeffizienten die Beziehungen

$$\pm i\sqrt{\varepsilon}\,A = 0,$$
$$A^2 \pm i\sqrt{\varepsilon}\,B = \varepsilon E + 1$$
$$\pm i\sqrt{\varepsilon}\,C + 2AB \pm i\sqrt{\varepsilon} = -i\sqrt{\varepsilon} \quad \text{für } \psi_1,$$
$$\pm i\sqrt{\varepsilon}\,C + 2AB \pm i\sqrt{\varepsilon} = +i\sqrt{\varepsilon} \quad \text{für } \psi_2.$$

Daraus folgt

$$A = 0,$$
$$B = -i\frac{\varepsilon E + 1}{\sqrt{\varepsilon}}, \quad C_{\psi_1} = -2, \quad C_{\psi_2} = 0,$$
$$B = +i\frac{\varepsilon E + 1}{\sqrt{\varepsilon}}, \quad C_{\psi_1} = 0, \quad C_{\psi_2} = -2.$$

Schließlich erhalten wir, indem wir (7), (8) und das ursprüngliche Gleichungssystem erster Ordnung (2) benutzen:

$$\psi_1 \sim \frac{C_1}{x^2}e^{+i\frac{\sqrt{\varepsilon}}{6}x^3 - i\frac{\varepsilon E+1}{\sqrt{\varepsilon}}x} + \varepsilon C_2 e^{-i\frac{\sqrt{\varepsilon}}{6}x^3 + i\frac{\varepsilon E+1}{\sqrt{\varepsilon}}x}, \tag{9}$$

$$\psi_2 \sim \frac{C_2}{x^2}e^{-i\frac{\sqrt{\varepsilon}}{6}x^3 + i\frac{\varepsilon E+1}{\sqrt{\varepsilon}}x} + \varepsilon C_1 e^{+i\frac{\sqrt{\varepsilon}}{6}x^3 - i\frac{\varepsilon E+1}{\sqrt{\varepsilon}}x}. \tag{9*}$$

Diese asymptotische Darstellung gilt für große x, und zwar für den Fall, daß die Ungleichung $x\varepsilon^{3/2} \gg 1$ erfüllt ist.

Wir können also schließen, daß die Wellenfunktion des Planckschen Oszillators nach der Diracschen Theorie für große Werte von x den Charakter fortlaufender Wellen hat. Aus den Formeln (9) folgt, daß die Funktionen ψ_1 und ψ_2 im Unendlichen endlich bleiben, das Integral der Ladungsdichte aber

$$\int (|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2)\, d\tau = \infty$$

divergent ist, was auf die Anwesenheit des Streckenspektrums hinweist. Dies Ergebnis steht im Gegensatz mit der Schrödingerschen nichtrelativistischen Lösung.

3. In unserem Falle kann von einem gewöhnlichen Eigenwertproblem keine Rede sein.

Es scheint aber möglich zu sein, die Eigenwerte folgendermaßen zu definieren. Wir betrachten die Ladungsdichte $\varrho(x) = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2$. Diese Größe hat für $x \to \infty$ einen endlichen Grenzwert

$$\lim_{x \to \infty} \varrho(x) = \varrho_0.$$

Es sei ferner ϱ_1 das erste Maximum von $\varrho(x)$. Der Quotient ϱ_0/ϱ_1 ist eine Funktion des Energieparameters E. Man kann nun die Eigenwerte als diejenigen Werte von E definieren, für welche das Verhältnis ϱ_0/ϱ_1 ein Minimum hat.

4. Aus der Gestalt von (7) und (8) ist ersichtlich, daß der Charakter der Lösung und das Auftreten des Streckenspektrums durch das Glied $\frac{1}{4}\varepsilon x^4$ in (7) bedingt ist, welches Glied einen relativistischen Ursprung hat.

Die Schwierigkeit ist also relativistischer Natur und hat mit dem Spineffekt nichts zu tun. In der Klein-Fockschen relativistischen Wellengleichung zweiter Ordnung tritt dieselbe Schwierigkeit auf*.

Unser Problem liefert ein Beispiel des Durchgangs des Elektrons durch die unendlich große Potentialschwelle

$$U = \tfrac{1}{2} m \nu_0 x^2.$$

Ein Elektron hat somit eine endliche Wahrscheinlichkeit, über die Potentialschwelle hinüberzukommen. Ein analoges Problem wurde von

---

* Ich verdanke diese Bemerkung Herrn D. Iwanenko.

Klein* behandelt. Klein nahm an, daß die potentielle Energie U eine stufenartige diskontinuierliche Funktion der Koordinaten sei, betonte aber, daß der diskontinuierliche Charakter von U unwesentlich ist. Durch unsere Untersuchung wird diese Vermutung von Klein vollkommen bestätigt.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Dr. V. Fock für die Anregung zu dieser Arbeit und seine fördernden Diskussionen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

* O. Klein, ZS. f. Phys. **53**, 157, 1929.

Über den Zusammenhang zwischen der emittierten Energie und dem inneren elektrischen und magnetischen Felde der emittierenden Materie.

Von **Felix Joachim v. Wiśniewski** in Lazin b. Kutno (Polen).

(Eingegangen am 24. April 1930.)

Im vorliegenden Artikel wird der Zusammenhang zwischen dem inneren elektrischen und magnetischen Felde eines materiellen Mediums und der von diesem Medium in der Zeiteinheit emittierten Energie abgeleitet. Es hat sich ergeben, daß die in der Zeiteinheit emittierte Energie gleich

$$\frac{v_0^2}{24\pi^2}\frac{1}{c^3}\left\{\sum\left(\ddot{E}_{0s}\right)^2+\sum\left(\ddot{H}_{0s}\right)^2\right\}$$

ist, wo E_{0s} und H_{0s} Komponenten des inneren Feldes des Mediums sind.

A. Auf Grund der Ergebnisse eines früheren Artikels des Verfassers ist es möglich, einen Zusammenhang zwischen dem elektrischen Felde E_0 im Innern des emittierenden Mediums und der emittierten Lichtenergie abzuleiten.

Wenn wir annehmen, daß das gegebene Medium aus elektrischen Dipolen aufgebaut ist, so haben wir gemäß dem erwähnten Artikel den Strom $\vec{s}$ im Innern des Mediums als Summe des Verschiebungsstromes

$$\frac{\partial(N_0\vec{m})}{\partial t}$$

von Lichtquanten und des Verschiebungsstromes

$$\frac{\partial(\mathfrak{N}_0\vec{e})}{\partial t}$$

des Mediums anzusehen.

$\mathfrak{N}_0$ bezeichnet die Dichte vom Dipol, N_0 die Dichte von Lichtquanten. Das elektrische Moment eines materiellen Dipols ist durch $\vec{e}$ und das elektrische Moment eines Lichtquants durch $\vec{m}$ bezeichnet.

Für $\vec{s}$ haben wir dann:

$$\vec{s}=\frac{\partial(N_0\vec{m})}{\partial t}+\frac{\partial(\mathfrak{N}_0\vec{e})}{\partial t}.$$

Da aber

$$\vec{E}=4\pi N_0\vec{m}$$

ist, so folgt, daß

$$\vec{s}=\frac{1}{4\pi}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}+\frac{\partial(\mathfrak{N}_0\vec{e})}{\partial t}$$

zu setzen ist.

Die Gleichungen einer Lichtwelle im Innern des Mediums lauten dann:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c}\frac{\partial (\mathfrak{N}_0 \vec{e})}{\partial t} &= \operatorname{rot} \vec{H}, \\ \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} &= -\operatorname{rot} \vec{E}. \end{aligned}\right\} \qquad (\alpha)$$

Durch Einführung des Hertzschen Vektors Z, welcher die Gleichung

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{Z}}{\partial t^2} - \nabla^2 \vec{Z} = 4\pi \mathfrak{N}_0 \vec{e} \qquad (\beta)$$

befriedigt, erhalten wir, wie bekannt, folgende Ausdrücke für $\vec{E}$ und $\vec{H}$:

$$\vec{E} = \nabla \operatorname{div} \vec{Z} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{Z}}{\partial t^2}; \quad \vec{H} = \operatorname{rot} \frac{\partial \vec{Z}}{c\,\partial t}.$$

Die Lösung der Gleichung (β) lautet:

$$\vec{Z} = \int_{v_0} \frac{\mathfrak{N}_0\, dv}{r} \{\vec{e}\}_{t - r/c},$$

wo dv ein Element des Mediums bezeichnet, v_0 das Volumen des Mediums ist.

Wir werden diese Formeln auf den Fall anwenden, daß der Abstand r eines Punktes der Lichtwelle von jedem Dipol des Mediums groß ist im Verhältnis zu den Dimensionen des materiellen Mediums.

In diesem Falle haben wir für $\vec{Z}$:

$$\vec{Z} = \frac{\mathfrak{N}_0 \cdot v_0}{r} \{\vec{e}\}_{t - r/c},$$

oder da

$$\vec{E}_0 = 4\pi \mathfrak{N}_0 \vec{e}$$

ist,

$$\vec{Z} = \frac{1}{4\pi}\frac{v_0}{r} \{\vec{E}\}_{t - r/c}.$$

Die Feldstärken $\vec{E}$ und $\vec{H}$ in der Wellenzone lauten:

$$\begin{aligned} E_x &= \frac{v_0}{4\pi r}\left\{\frac{x^2 - r^2}{r^2}\ddot{E}_{0x} + \frac{y \cdot x}{r^2} \cdot \ddot{E}_{0y} + \frac{z\,x}{r^2}\ddot{E}_{0z}\right\}, \\ E_y &= \frac{v_0}{4\pi r}\left\{\frac{y \cdot x}{r^2}\ddot{E}_{0x} + \frac{y^2 - r^2}{r^2} \cdot \ddot{E}_{0y} + \frac{y \cdot z}{r^2}\ddot{E}_{0z}\right\}, \\ E_z &= \frac{v_0}{4\pi r}\left\{\frac{z \cdot x}{r^2}\ddot{E}_{0x} + \frac{z\,y}{r^2}\ddot{E}_{0y} + \frac{(z^2 - r^2)}{r^2}\ddot{E}_{0z}\right\}, \\ H_x &= \frac{v_0}{4\pi r}\left\{\frac{y}{r}\ddot{E}_{0z} - \frac{z}{r}\ddot{E}_{0y}\right\}, \\ H_y &= \frac{v_0}{4\pi r}\left\{\frac{z}{r}\ddot{E}_{0x} - \frac{x}{r}\ddot{E}_{0z}\right\}, \\ H_z &= \frac{v_0}{4\pi r}\left\{\frac{x}{v}\ddot{E}_{0y} - \frac{y}{r}\ddot{E}_{0x}\right\}. \end{aligned}$$

Für die in der Zeiteinheit emittierte Energie erhalten wir auf bekanntem Wege den folgenden Ausdruck:

$$\frac{v_0^2}{24\pi^2}\cdot\frac{1}{c^3}\{\ddot{E}_{0x}^2+\ddot{E}_{0y}^2+\ddot{E}_{0z}^2\}_{t-r/c}. \qquad (\gamma)$$

Diese Gleichung verknüpft die im Moment t durch eine das Medium als Zentrum umschließende Kugelfläche (vom Radius r) hindurchgewanderte Lichtenergie, welche von diesem Medium emittiert wurde, mit dem elektrischen Felde im Innern des Mediums im Moment $(t-r/c)$.

Es folgt also aus (γ), daß ein materielles Medium Energie emittieren wird, wenn sein inneres elektrisches Feld mit der Zeit variabel ist.

Ist das innere elektrische Feld konstant, so wird das Medium keine Lichtenergie emittieren können.

B. Wenn man den Bestandteilen des Mediums noch ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ zuschreibt, so darf man nach Analogie mit dem elektrischen Verschiebungsstrom

$$\frac{\partial\{\mathfrak{N}_0\vec{e}\}}{\partial t}$$

einen magnetischen Verschiebungsstrom

$$\frac{\partial\{\mathfrak{N}_0\vec{\mu}\}}{\partial t}$$

einführen.

Die Maxwellschen Gleichungen lauten dann:

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}+\frac{4\pi}{c}\frac{\partial\mathfrak{N}_0\vec{e}}{\partial t}&=\operatorname{rot}\vec{H},\\ \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{H}}{\partial t}+\frac{4\pi}{c}\frac{\partial\mathfrak{N}_0\vec{\mu}}{\partial t}&=-\operatorname{rot}\vec{E}.\end{aligned}\right\} \qquad (a)$$

Wenn wir einen Vektor $\vec{Z}$ durch die Gleichung

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{Z}}{\partial t^2}-\nabla^2\vec{Z}=4\pi\mathfrak{N}_0\vec{e} \qquad (b)$$

und einen Vektor $\vec{J}$ durch die Gleichung

$$\frac{1}{c}\frac{\partial^2\vec{J}}{\partial t^2}-\nabla^2\vec{J}=4\pi\mathfrak{N}_0\vec{\mu} \qquad (c)$$

definieren, so lassen sich für $\vec{E}$ und $\vec{H}$ folgende Ausdrücke geben:

$$\left.\begin{aligned} \vec{E} &= \nabla \operatorname{div} \vec{Z} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{Z}}{\partial t^2} - \operatorname{rot}\frac{\partial \vec{J}}{c\,\partial t}, \\ \vec{H} &= \nabla \operatorname{div} \vec{J} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{J}}{\partial t^2} + \operatorname{rot}\frac{\partial \vec{Z}}{c\,\partial t}. \end{aligned}\right\} \quad \text{(d)}$$

Die Lösungen von (b) und (c) lauten wie bekannt:

$$\vec{Z} = \int \frac{\mathfrak{N}_0\, dv}{r}\{\vec{e}\}_{t-r/c}; \quad J = \int \frac{\mathfrak{N}_0\, dv}{r}\{\overset{\rightarrow}{\mu}\}_{t-r/c}.$$

Wenn wir uns wie im vorigen Falle auf Entfernungen r, die groß sind im Verhältnis zu den Dimensionen des Mediums, beschränken, so lauten die Ausdrücke von $\vec{Z}$ und $\vec{J}$:

$$\vec{Z} = \frac{\mathfrak{N}_0 v_0}{r}\{\vec{e}\}_{t-r/c}; \quad \vec{J} = \frac{\mathfrak{N}_0 v_0}{r}\{\overset{\rightarrow}{\mu}\}_{t-r/c}.$$

Wenn wir weiter mit $\vec{E}_0$ und $\vec{H}_0$ den elektrischen und magnetischen Vektor im Innern des Mediums bezeichnen, so folgt, da

$$\vec{E}_0 = 4\pi\mathfrak{N}_0\vec{e}; \quad \vec{H}_0 = 4\pi\mathfrak{N}_0\overset{\rightarrow}{\mu}$$

ist,

$$\vec{Z} = \frac{v_0}{4\pi}\frac{\{\vec{E}\}_{t-r/c}}{r}; \quad \vec{J} = \frac{v_0}{4\pi}\frac{\{\vec{H}_0\}_{t-r/c}}{r}.$$

Durch Einsetzen in (d) erhalten wir in der Wellenzone folgende Ausdrücke für E_x, E_y, E_z, H_x, H_y, H_z:

$$E_x = \frac{v_0}{4\pi r}\left\{\frac{x^2-r^2}{r^2}\ddot{E}_{0x} + \frac{y\cdot x}{r^2}\ddot{E}_{0y} + \frac{z\cdot x}{r^2}\ddot{E}_{0z} - \frac{y}{r}\ddot{H}_{0z} + \frac{z}{r}\ddot{H}_{0y}\right\},$$

$$E_y = \frac{v_0}{4\pi r}\left\{\frac{y\cdot x}{r^2}\ddot{E}_{0x} + \frac{y^2-r^2}{r^2}\ddot{E}_{0y} + \frac{y\cdot z}{r^2}\ddot{E}_{0z} - \frac{z}{r}\ddot{H}_{0x} + \frac{x}{r}\ddot{H}_{0z}\right\},$$

$$E_z = \frac{v_0}{4\pi r}\left\{\frac{z\cdot x}{r^2}\ddot{E}_{0x} + \frac{z\cdot y}{r^2}\ddot{E}_{0y} + \frac{z^2-r^2}{r^2}\ddot{E}_{0z} - \frac{x}{r}\ddot{E}_{0y} + \frac{y}{r}\ddot{H}_{0x}\right\},$$

$$H_x = \frac{v_0}{4\pi r}\left\{\frac{x^2-r^2}{r^2}\ddot{H}_{0x} + \frac{y\cdot x}{r^2}\ddot{H}_{0y} + \frac{z\,x}{r^2}\ddot{H}_{0z} + \frac{y}{r}\ddot{E}_{0z} - \frac{z}{r}\ddot{E}_{0y}\right\},$$

$$H_y = \frac{v_0}{4\pi r}\left\{\frac{y\,x}{r^2}\ddot{H}_{0x} + \frac{y^2-r^2}{r^2}\ddot{H}_{0y} + \frac{y\cdot z}{r^2}\ddot{H}_{0z} + \frac{z}{r}\ddot{E}_{0x} - \frac{x}{r}\ddot{E}_{0z}\right\},$$

$$H_z = \frac{v_0}{4\pi r}\left\{\frac{z\cdot x}{r^2}\ddot{H}_{0x} + \frac{z\,y}{r^2}\ddot{H}_{0y} + \frac{z^2-r^2}{r^2}\ddot{H}_{0z} + \frac{x}{r}\ddot{E}_{0y} - \frac{y}{r}\ddot{E}_{0x}\right\}.$$

In der Zeiteinheit durch das Medium emittierte Energie ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\frac{c}{8\pi}\int_{\sigma}\{E_x^2+E_y^2+E_z^2+H_x^2+H_y^2+H_z^2\}d\sigma. \qquad \text{(e)}$$

Die Integration ist auf einer Kugelfläche zu nehmen, die um das Medium als Zentrum mit dem Radius r umgeschrieben ist.

Durch Einsetzen von $\vec{E}$ und $\vec{H}$ in (e) und Ausführung der Integration erhalten wir für die vom Medium in der Zeiteinheit emittierte Lichtenergie folgenden Ausdruck:

$$\frac{v_0^2}{24\pi^3}\,\frac{1}{c^3}\{\ddot{E}_{0x}^2+\ddot{E}_{0y}^2+\ddot{E}_{0z}^2+\ddot{H}_{0x}^2+\ddot{H}_{0y}^2+\ddot{H}_{0z}^2\}.$$

Aus diesem Ausdruck folgt, daß nur dann ein materielles Medium keine Energie emittiert, wenn sein inneres elektrisches und magnetisches Feld konstant ist.

Wenn dagegen das elektrische und magnetische Feld im Innern des Mediums sich mit der Zeit ändert, so wird gemäß der oben gegebenen Formeln Lichtenergie emittiert sein.

Dieser Ausdruck verknüpft die emittierte Energie mit dem inneren elektrischen und magnetischen Zustand der Materie.

Es folgt also, daß alle mechanischen Wirkungen, welche das innere elektrische und magnetische Feld eines materiellen Mediums ändern, zur Energieemission Anlaß geben.

Ähnlich verhalten sich die Temperatureinflüsse.

Die Strahlungen von Antennen sind gemäß dieser Ergebnisse als Folge künstlicher Veränderungen der elektrischen und magnetischen Felder im Innern von Antennen aufzufassen.

Das Zweikörperproblem vom Standpunkt der speziellen Relativitätstheorie.

Von **Josef Zahradníček** in Brünn.

(Eingegangen am 22. April 1930.)

Mit Rücksicht auf das Ergebnis der speziellen Relativitätstheorie, daß nämlich die träge Masse

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

eine Funktion der Geschwindigkeit ist, werden die Gleichungen des Keplerproblems aufgestellt und für einige Spezialfälle $m_2 \gg m_1$, $m_2 > m_1$, $m_2 = m_1$, $m_2\beta_2 = -m_1\beta_1$ gelöst.

Für zwei Körper m_1, m_2 wählen wir ein Koordinatensystem, in welchem der Impulssatz in der Form

$$\frac{m_1 x_1'}{\sqrt{1-\beta_1^2}} + \frac{m_2 x_2'}{\sqrt{1-\beta_2^2}} = 0 \tag{1}$$

erfüllt ist*. Dabei ist nach bekannter Bezeichnungsart

$$\left.\begin{aligned} \beta_1^2 &= \frac{v_1^2}{c^2}, \quad v_1^2 = x_1'^2 + y_1'^2 + z_1'^2, \\ \beta_2^2 &= \frac{v_2^2}{c^2}, \quad v_2^2 = x_2'^2 + y_2'^2 + z_2'^2. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Aus den Gleichungen (1) folgt:

$$\frac{x_1'}{x_2'} = \frac{y_1'}{y_2'} = \frac{z_1'}{z_2'} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\beta_1}{\beta_2}, \tag{3}$$

also auch

$$\frac{m_1\beta_1}{\sqrt{1-\beta_1^2}} + \frac{m_2\beta_2}{\sqrt{1-\beta_2^2}} = 0. \tag{4}$$

Die Bewegungsgleichungen der beiden Körper im Newtonschen Kraftfelde

$$f = k^2 \frac{m_1 m_2}{r^2}$$

---

* Darin ist auch schon der Satz von der Gleichheit der Aktion und Reaktion enthalten. Wenn β_1, β_2 verschwindend klein sind, dann bedeutet die Gleichung (1), daß die Lage des Schwerpunktes in dem gewählten Koordinatensystem konstant ist.

schreiben wir in der Form*:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{dt}\left(\frac{m_1 x_1'}{\sqrt{1-\beta_1^2}}\right) &\mathrel{\vdots\!=} f \cdot \frac{x_2 - x_1}{r}, \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{m_2 x_2'}{\sqrt{1-\beta_2^2}}\right) &\mathrel{\vdots\!=} f \cdot \frac{x_1 - x_2}{r}, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \frac{m_1 x_1''}{\sqrt{1-\beta_1^2}} + \frac{m_1 x_1' \beta_1 \beta_1'}{(1-\beta_1^2)^{3/2}} &\mathrel{\vdots\!=} -k^2 \frac{m_1 m_2}{r^3}(x_1 - x_2), \\ \frac{m_2 x_2''}{\sqrt{1-\beta_2^2}} + \frac{m_2 x_2' \beta_2 \beta_2'}{(1-\beta_2^2)^{3/2}} &\mathrel{\vdots\!=} -k^2 \frac{m_1 m_2}{r^3}(x_2 - x_1). \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Multiplizieren wir diese Gleichungen der Reihe nach mit

$$x_1' - x_2', \quad \ldots, \quad x_2' - x_1', \quad \ldots$$

bzw. mit

$$y_1 - y_2, \quad \ldots, \quad y_2 - y_1, \quad \ldots$$

und addieren bzw. subtrahieren, so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{m_1}{\sqrt{1-\beta_1^2}}[(x_1' - x_2')\,x_1'' + (y_1' - y_2')\,y_1'' + (z_1' - z_2')\,z_1''] \\ &+ \frac{m_1 \beta_1 \beta_1'}{(1-\beta_1^2)^{3/2}}[(x_1' - x_2')\,x_1' + (y_1' - y_2')\,y_1' + (z_1' - z_2')\,z_1'] \mathrel{\vdots\!=} -k^2 \frac{m_1 m_2 r'}{r^2}, \\ &\frac{m_2}{\sqrt{1-\beta_2^2}}[(x_2' - x_1')\,x_2'' + (y_2' - y_1')\,y_2'' + (z_2' - z_1')\,z_2''] \\ &+ \frac{m_2 \beta_2 \beta_2'}{(1-\beta_2^2)^{3/2}}[(x_2' - x_1')\,x_2' + (y_2' - y_1')\,y_2' + (z_2' - z_1')\,z_2'] \mathrel{\vdots\!=} -k^2 \frac{m_1 m_2 r'}{r^2}; \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

dabei ist

$$(x_1 - x_2)(x_1' - x_2') + (y_1 - y_2)(y_1' - y_2') + (z_1 - z_2)(z_1' - z_2') = r r'. \tag{8}$$

Das zweite System von Gleichungen ist:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{m_1}{\sqrt{1-\beta_1^2}}[(y_1 - y_2)\,x_1'' - (x_1 - x_2)\,y_1''] \\ &+ \frac{m_1 \beta_1 \beta_1'}{(1-\beta_1^2)^{3/2}}[(y_1 - y_2)\,x_1' - (x_1 - x_2)\,y_1'] \mathrel{\vdots\!=} 0, \\ &\frac{m_2}{\sqrt{1-\beta_2^2}}[(y_2 - y_1)\,x_2'' - (x_2 - x_1)\,y_2''] \\ &+ \frac{m_2 \beta_2 \beta_2'}{(1-\beta_2^2)^{3/2}}[(y_2 - y_1)\,x_2' - (x_2 - x_1)\,y_2'] \mathrel{\vdots\!=} 0. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

* A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 566. Braunschweig 1922.

Mittels der Gleichungen (2) und (3) und der daraus folgenden Gleichungen

$$c^2\beta_1\beta_1' = x_1'x_1'' + y_1'y_1'' + z_1'z_1'',$$
$$c^2\beta_2\beta_2' = x_2'x_2'' + y_2'y_2'' + z_2'z_2''$$

können wir das System (7) folgendermaßen umformen *

$$\left.\begin{aligned}\frac{m_1c^2(\beta_1-\beta_2)\beta_1'}{(1-\beta_1^2)^{3/2}} &= -k^2\frac{m_1m_2r'}{r^2},\\ \frac{m_2c^2(\beta_2-\beta_1)\beta_2'}{(1-\beta_2^2)^{3/2}} &= -k^2\frac{m_1m_2r'}{r^2}.\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Diese Gleichungen drücken das Energieprinzip aus.

Die Gleichungen (9) schreiben wir in der Form:

$$(y_1-y_2)x_1''-(x_1-x_2)y_1''+\frac{\beta_1\beta_1'}{1-\beta_1^2}[(y_1-y_2)x_1'-(x_1-x_2)y_1'] \mathrel{\dot{=}} 0,$$
$$(y_2-y_1)x_2''-(x_2-x_1)y_2''+\frac{\beta_2\beta_2'}{1-\beta_2^2}[(y_2-y_1)x_2'-(x_2-x_1)y_2'] \mathrel{\dot{=}} 0.$$

Dadurch ist das Prinzip der Flächengeschwindigkeit ausgedrückt.

Addieren wir in dem vorigen System die einander korrespondierenden Gleichungen z. B. die ersten, dann erhalten wir

$$S \equiv (y_1-y_2)(x_1''-x_2'')-(x_1-x_2)(y_1''-y_2'')$$
$$+[(y_1-y_2)x_1'-(x_1-x_2)y_1']\left[\frac{\beta_1\beta_1'}{1-\beta_1^2}-\frac{\beta_2}{\beta_1}\frac{\beta_2\beta_2'}{1-\beta_2^2}\right]=0,$$

dabei wurde in der eckigen Klammer nach (3)

$$x_2' = \frac{\beta_2}{\beta_1}x_1', \quad y_2' = \frac{\beta_2}{\beta_1}y_1'$$

gesetzt. Bilden wir jetzt den Ausdruck

$$S - S\frac{\beta_2}{\beta_1},$$

so erhalten wir das Prinzip der Flächengeschwindigkeiten in einer besser übersichtlichen Form:

$$[(y_1-y_2)(x_1''-x_2'')-(x_1-x_2)(y_1''-y_2'')]\left(1-\frac{\beta_2}{\beta_1}\right)$$
$$+[(y_1-y_2)(x_1'-x_2')-(x_1-x_2)(y_1'-y_2')]\left[\frac{\beta_1\beta_1'}{1-\beta_1^2}-\frac{\beta_2}{\beta_1}\frac{\beta_2\beta_2'}{1-\beta_2^2}\right]\mathrel{\dot{=}}0. \tag{11}$$

---

* Es ist nämlich:

$$(x_1'-x_2')x_1''+(y_1'-y_2')y_1''+(z_1'-z_2')z_1'' = c^2(\beta_1-\beta_2)\beta_1',$$
$$(x_2'-x_1')x_2''+(y_2'-y_1')y_2''+(z_2'-z_1')z_2'' = c^2(\beta_2-\beta_1)\beta_2',$$
$$(x_1'-x_2')x_1'+(y_1'-y_2')y_1'+(z_1'-z_2')z_1' = c^2(\beta_1-\beta_2)\beta_1,$$
$$(x_2'-x_1')x_2'+(y_2'-y_1')y_2'+(z_2'-z_1')z_2' = c^2(\beta_2-\beta_1)\beta_2.$$

Zu den vorigen Gleichungen fügen wir noch die Gleichung

$$c^2(\beta_1-\beta_2)^2 = r'^2 + r^2(\varphi'^2\sin^2\varphi + \chi'^2\sin^2\chi + \omega'^2\sin^2\omega)$$

hinzu, welche aus den Relationen

$$x_1 - x_2 = r\cos\varphi, \quad y_1 - y_2 = r\cos\chi, \quad z_1 - z_2 = r\cos\omega$$

abgeleitet wird, indem wir das Quadrat der relativen Geschwindigkeit

$$(x_1' - x_2')^2 + (y_1' - y_2')^2 + (z_1' - z_2')^2$$

bestimmen; dabei wurden die Gleichungen

$$\cos^2\varphi + \cos^2\chi + \cos^2\omega = 1,$$
$$\sin\varphi\cos\varphi\cdot\varphi' + \sin\chi\cos\chi\cdot\chi' + \sin\omega\cos\omega\cdot\omega' = 0$$

benutzt.

Die Bewegung der Massen m_1, m_2 erfolgt in einer Ebene. Aus den Gleichungen (11) erhalten wir nämlich durch Integration

$$(y_1 - y_2)(x_1' - x_2') - (x_1 - x_2)(y_1' - y_2') = C\cdot f(\beta_1, \beta_2), \qquad (12)$$

dabei sind A, B, C die Integrationskonstanten, die Funktion $f(\beta_1, \beta_2)$ ist in allen drei Gleichungen dieselbe. Aus (12) folgt die Gleichung der Bahnebene

$$A(x_1 - x_2) + B(y_1 - y_2) + C(z_1 - z_2) = 0. \qquad (13)$$

Einen Ausnahmefall könnte die Bedingung

$$f(\beta_1, \beta_2) = 0$$

darstellen, in diesem Falle reduziert sich aber die Gleichung (11) auf das erste Glied, wie es in der klassischen Mechanik der Fall ist, und dann gilt die obere Behauptung ebenfalls.

Wir wählen die Ebene x, y zur Bahnebene, d. i.

$$\omega = 0, \quad \omega' = 0, \quad \chi = \frac{\pi}{2} - \varphi, \quad \chi' = -\varphi'.$$

Die gegebene Aufgabe reduziert sich dann auf die Lösung folgender Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{m_1\beta_1}{\sqrt{1-\beta_1^2}} + \frac{m_2\beta_2}{\sqrt{1-\beta_2^2}} = 0,\\
&\frac{m_1 c^2(\beta_1-\beta_2)\beta_1'}{(1-\beta_1^2)^{3/2}} = -k^2\frac{m_1 m_2 r'}{r^2}, \quad \frac{m_2 c^2(\beta_2-\beta_1)\beta_2'}{(1-\beta_2^2)^{3/2}} = -k^2\frac{m_1 m_2 r'}{r^2},\\
&\frac{(y_1-y_2)(x_1''-x_2'') - (x_1-x_2)(y_1''-y_2'')}{(y_1-y_2)(x_1'-x_2') - (x_1-x_2)(y_1'-y_2')}\\
&\quad + \frac{\beta_1}{\beta_1-\beta_2}\left(\frac{\beta_1\beta_1'}{1-\beta_1^2} - \frac{\beta_2}{\beta_1}\frac{\beta_2\beta_2'}{1-\beta_2^2}\right) = 0,\\
&c^2(\beta_1-\beta_2)^2 = r^2\varphi'^2 + r'^2.
\end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

In der vorletzten Gleichung können wir den ersten Bruch in der Form

$$\frac{d}{dt}[\lg(r^2\varphi')]$$

schreiben.

Die Integrale dieser Gleichungen sind teils algebraische, teils transzendente — nicht elliptische — Funktionen. Physikalisch interessieren uns einige besondere Fälle, die wir ziemlich leicht ableiten können.

Es sei

$$m_2 \gg m_1,$$

so daß

$$\beta_2 \doteq 0.$$

Wir schreiben im weiteren bloß β und m statt β_1 und m_2. Es handelt sich in diesem Falle um Lösung folgender Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{c^2\beta\beta'}{(1-\beta^2)^{3/2}} &= -k^2\frac{mr'}{r^2}, \\ \frac{d}{dt}[\lg(r^2\varphi')] + \frac{\beta\beta'}{1-\beta^2} &= 0, \\ r^2\varphi'^2 + r'^2 &= c^2\beta^2. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Durch Integration der ersten und zweiten Gleichung dieses Systems finden wir den Energie- und Flächensatz in der Form

$$\frac{c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} - k^2\frac{m}{r} = b,$$

$$\frac{r^2\varphi'}{\sqrt{1-\beta^2}} = a.$$

Wenn wir jetzt in die vorigen Gleichungen

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dr}{d\varphi}\cdot\frac{d\varphi}{dt}$$

einführen und $\frac{d\varphi}{dt}$ und β daraus eliminieren, erhalten wir die Differentialgleichung der Bahn der Masse m_1

$$\left(\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{d\varphi}\right)^2 = \left[\left(\frac{k^2 m}{ac}\right)^2 - 1\right]\frac{1}{r^2} + \frac{2k^2 bm}{a^2c^2}\cdot\frac{1}{r} - \frac{c^4 - b^2}{a^2c^2}.$$

Das Integral dieser Gleichung ist

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{p} + \frac{e}{p}\cos\gamma\varphi;$$

für die Integrationskonstanten gelten dabei folgende Relationen:

$$\gamma^2 = 1 - \left(\frac{k^2 m}{ac}\right)^2, \quad p = \frac{ac^2}{k^2 bm}\gamma^2, \quad e^2 = 1 - \left(\frac{ac}{k^2 bm}\right)^2 (c^4 - b^2)\gamma^2.$$

Die Bahnkurve der Masse m_1 im Newtonschen Kraftfelde der Masse $m_2 \gg m_1$ ist also die Ellipse

$$r = \frac{p}{1 + e\cos\gamma\varphi},$$

deren Perihel vorrückt. Die Winkelgröße dieser Perihelbewegung während eines Umlaufs ist *

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\gamma} - 2\pi = \frac{k^4 m^2 T^2}{4\pi c^2 A^4 (1 - e^2)} = \frac{4\pi^2 A^2}{c^2 T^2 (1 - e^2)}.$$

Diesen Spezialfall hatte der verstorbene Prof. B. Macku in seinen Vorlesungen 1925/26 angedeutet, indem er von den Gleichungen (5) ausging:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{x'}{\sqrt{1 - \beta^2}}\right) = -k^2 \frac{m x}{r^3}.$$

Ein weiterer Spezialfall ist

$$m_2 > m_1,$$

wobei es genügt, nur die erste Potenz von β_2 in Rechnung zu setzen. Es ist also

$$\beta_2 = -\frac{m_1}{m_2} \frac{\beta_1}{\sqrt{1 - \beta_1^2}}.$$

In diesem Falle ergibt das System (14) analoge Gleichungen wie in (15) mit den Differenzen zweiter Ordnung.

---

* Dabei wurden die Gleichungen

$$\pi A B = \frac{a}{2} T, \quad \frac{4\pi^2}{T^2} A = k^2 \frac{m}{A^2}, \quad B = A\sqrt{1 - e^2}$$

benutzt, wo A, B die Halbachsen, e die Exzentrizität der Ellipse, T die Umlaufszeit bedeuten. Im Falle des Planeten Merkur sind die Bahnelemente (nach Leverrier):

$A = 0{,}387\,098\,4\ A\,\odot$, $\log A\,\odot = 13{,}175\,08$ (cm), $T = 87{,}969\,256$ Tage,
$e = 0{,}205\,614\,94 \pm 0{,}000\,020\,301$, $c = 2{,}998\,65 \cdot 10^{10}$ cm/sec;

daraus folgt

$$\log \Delta\varphi = 0{,}922\,55 - 8$$

in den Radianten, in 100 Jahren beträgt die Perihelbewegung in Bogensekunden

$$\Delta\varphi = 7{,}165'',$$

in Wirklichkeit ist $\Delta\varphi = 42{,}89''$ (Enc. der math. Wiss. VI, 887, 1905—1923).

Im Falle

$$m_1 = m_2$$

ist

$$\beta_2 = -\beta_1.$$

Aus dem System (14) erhalten wir dann zu (15) analoge Gleichungen

$$\frac{2 m_1 c^2 \beta \beta'}{\sqrt{(1-\beta^2)^3}} = -k^2 \frac{m_1 m_2 r'}{r^2},$$

$$\frac{2 r r' \varphi' + r^2 \varphi''}{r^2 \varphi'} + \frac{\beta \beta'}{1-\beta^2} = 0,$$

$$r^2 \varphi'^2 + r'^2 = 4 c^2 \beta^2.$$

Daraus folgt wieder die Gleichung der Bahnkurve — die Ellipse mit vorrückendem Perihel. Die Bahnelemente haben formal dieselben Werte wie oben:

$$\gamma^2 = 1 - \left(\frac{k^2 m}{a c}\right)^2, \quad p = \frac{a^2 c^2}{k^2 b m} \gamma^2, \quad e^2 = 1 - \frac{4 c^2 - b^2}{a^2 c^2} \cdot \frac{p^2}{\gamma^2}.$$

Auch für die jährliche Perihelbewegung $\Delta \varphi$ erhalten wir den gleichen Wert wie früher.

Die klassische Mechanik hat den Fall

$$m_1 \beta_1 = -m_2 \beta_2$$

gelöst; die Glieder mit $\beta^n (n \gtrless 2)$ wurden vernachlässigt. Dieser Fall führt zu den bekannten Keplerschen Gesetzen.

Brünn, Physikalisches Institut der Masaryk-Universität.

Eine Bemerkung zu der elementaren Theorie des Zeemaneffektes.

Von **Josef Zahradníček** in Brünn.

(Eingegangen am 22. April 1930.)

Die Bewegungsgleichungen des Elektrons im homogenen magnetischen Felde werden mittels der Substitution $x + iy = Z$ transformiert und gelöst.

Die bekannte Theorie des Zeemaneffektes von Lorentz führt zu folgenden Bewegungsgleichungen des Elektrons im magnetischen Felde*:

$$m x'' = -k^2 x + \frac{He}{c} y', \quad m y'' = -k^2 y - \frac{He}{c} x', \quad m z'' = -k^2 z.$$

Ohne das magnetische Feld ($H = O$) ist die Lichtfrequenz

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k^2}{m}}.$$

Wenn die Lichtemission im magnetischen Felde von der Intensität

$$L = O, \qquad M = O, \qquad N = H$$

stattfindet, so leiten wir die dadurch veränderte Lichtfrequenz folgendermaßen ab: In die zwei ersten Gleichungen führen wir die Substitution

$$x + iy = Z$$

ein, wo i die imaginäre Einheit bedeutet. Daraus folgt

$$mZ'' + \frac{He}{c} iZ' + k^2 Z = 0.$$

Die partikulären Integrale dieser Gleichung sind

$$e^{i\omega t}, \qquad e^{-i\omega t},$$

die zugehörige charakteristische Gleichung lautet dann

$$\omega^2 \pm \frac{He}{cm} \omega - \omega_0^2 = 0.$$

---

* Verhandelingen van Zeeman over magnetooptische Verschijnselen **13**, **31**, **57**, **83**, Leiden 1921.

Mit Rücksicht darauf, daß $\frac{He}{cm}$ im Vergleich zu ω_0 verschwindend klein ist, folgt daraus

$$\omega = \mp \frac{He}{2cm} \pm \omega_0.$$

Physikalische Bedeutung hat beim letzten Gliede nur das obere Vorzeichen; es ist also

$$\Delta\omega = \pm \frac{He}{2cm},$$

oder in Wellenlängen

$$\Delta\lambda = \pm \frac{He}{4\pi c^2 m} \lambda^2.$$

Zur Dynamik der Saiten und Seile.

Vierte Mitteilung*.

Allgemeine Theorie der erzwungenen Schwingungen unter besonderer Berücksichtigung beweglicher Belastungen.

Von **Harry Schmidt** in Köthen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 16. April 1930.)

Mittels einfacher Umformung der gewöhnlich unter Benutzung der Fourierzerlegung der Störungsfunktion, hier auf abweichendem Wege gewonnenen Lösung der Saitengleichung wird die Auslenkung für beliebige Lastverteilungen durch einen geschlossenen Ausdruck dargestellt, der neben dem der jeweiligen Belastung entsprechenden statischen Durchhang diejenigen Schwingungselongationen enthält, die durch den Einschaltvorgang und die hinterher vor sich gehenden Belastungsänderungen bedingt sind. Diese Formel wird auf den Fall zeitlich veränderlicher Einzellasten spezialisiert und an einem aus der Helmholtzschen Theorie der Klavierhammerwirkung bekannten Beispiel erläutert. Schließlich wird mit ihrer Hilfe die Wirkung gleichförmig sowie beschleunigt bewegter Belastungen ermittelt.

14. Um die lineare inhomogene Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - c^2 \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = \frac{1}{\varrho} p(x, t) \tag{14,1}$$

der erzwungenen Schwingungen stark gespannter Saiten bzw. Seile bei beliebig vorgelegtem Störungsglied $p(x, t)$ mit den Randbedingungen

$$[w(x, t)]_{x=0} = [w(x, t)]_{x=l} = 0 \tag{14,11}$$

sowie den Anfangsbedingungen

$$[w(x, t)]_{t=0} = \left[\frac{\partial w}{\partial t}\right]_{t=0} = 0 \tag{14,12}$$

zu integrieren, verallgemeinern wir das im neunten Abschnitt benutzte Verfahren, indem wir — für den Augenblick die Variablen x, t mit y, s vertauschend — die in Fig. 3 neben dem Verlauf von $p(y, s)$ für festes s

---

* Fortsetzung der vorhergehenden Mitteilungen (ZS. f. Phys. **59**, 117, 1929; **60**, 269, 702, 1930) mit fortlaufender Abschnitts-, Formel- und Figurennumerierung. (Die erste Mitteilung umfaßt die Abschnitte 1 bis 5, die zweite die Abschnitte 6 bis 10 und die dritte die Abschnitte 11 bis 13.)

eingezeichnete Treppenkurve betrachten. Wegen (1, 21) ist die Gleichung dieser Kurve durch

$$p_k(y,s) = \sum_{\varkappa=1}^{k} \frac{p(\eta_\varkappa^*, s)}{2\pi i} \cdot \left\{ \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(y-y_\varkappa-1)z}}{z}\, dz - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(y-y_\varkappa)z}}{z}\, dz \right\}$$

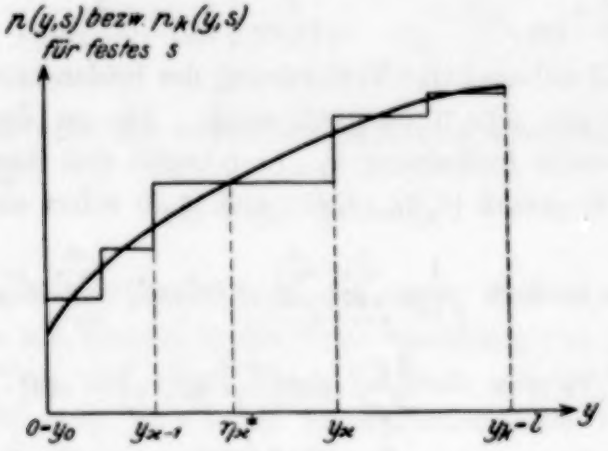


Fig. 3.

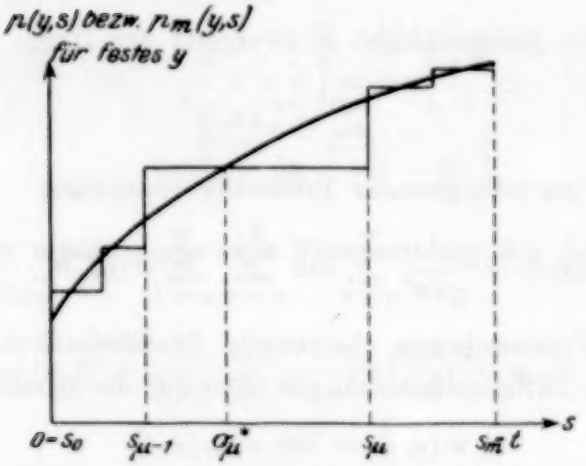


Fig. 4.

gegeben, und wenn wir hierin unter Hinweis auf Fig. 4 den Faktor $p(\eta_\varkappa^*, s)$ durch $p_m(\eta_\varkappa^*, s)$ mit

$$p_m(y,s) = \sum_{\mu=1}^{m} \frac{p(y, \sigma_\mu^*)}{2\pi i} \cdot \left\{ \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(s-s_\mu-1)\zeta}}{\zeta}\, d\zeta - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(s-s_\mu)\zeta}}{\zeta}\, d\zeta \right\}$$

ersetzen, so erhalten wir nach Wiedereinführung von x und t die Hilfsfunktion

$$p_{km}(x,t) = \sum_{\varkappa=1}^{k} \sum_{\mu=1}^{m} p(\eta_\varkappa^*, \sigma_\mu^*) \cdot F_{\varkappa\mu}(x,t) \qquad (14,2)$$

mit

$$\left.\begin{aligned} F_{\varkappa\mu}(x,t) = \frac{1}{(2\pi i)^2} \cdot \left\{ \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(t-s_{\mu-1})\zeta}}{\zeta} d\zeta - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(t-s_\mu)\zeta}}{\zeta} d\zeta \right\} \\ \cdot \left\{ \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x-y_{\varkappa-1})z}}{z} dz - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x-y_\varkappa)z}}{z} dz \right\}, \end{aligned}\right\} \quad (14,21)$$

die für den Fall unbegrenzter Verfeinerung der beiden benutzten Intervallunterteilungen mit $p(x,t)$ identisch wird. Die zu dem Störungsglied $p_{k\,m}(x,t)$ gehörende Auslenkung $w_{k\,m}(x,t)$ ergibt sich durch Vergleich von (14, 2) mit (4, 2) gemäß (4, 6), (4, 61) und (4, 5) sofort zu

$$w_{k\,m}(x,t) = \frac{1}{\varrho\, l c^2} \sum_{\varkappa=1}^{k} \sum_{\mu=1}^{m} p(\eta_\varkappa^*, \sigma_\mu^*) \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} w_{\varkappa\mu}^{(\nu)}(x,t)$$

mit

$$w_{\varkappa\mu}^{(\nu)}(x,t) = -\frac{2\,l^3}{\nu^3\pi^3} \left\{ \cos\left(\frac{\nu\pi}{l} y_{\varkappa-1}\right) - \cos\left(\frac{\nu\pi}{l} y_\varkappa\right) \right\}$$

$$\cdot \left\{ \cos\left[\frac{\nu\pi c}{l}(t - s_{\mu-1})\right] - \cos\left[\frac{\nu\pi c}{l}(t - s_\mu)\right] \right\} \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right),$$

woraus wegen der gleichmäßigen Konvergenz der Reihe

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} w_{\varkappa\mu}^{(\nu)}(x,t)$$

durch Übergang zu unbegrenzter Intervallverfeinerung

$$\lim w_{\varkappa\,m}(x,t) = \frac{1}{\varrho\, l c^2} \sum_{\nu=1}^{\infty} \lim \sum_{\varkappa=1}^{k} \sum_{\mu=1}^{m} p(\eta_\varkappa^*, \sigma_\mu^*) \cdot w_{\varkappa\mu}^{(\nu)}(x,t)$$

folgt. Unter Voraussetzung gliedweiser Ausführbarkeit der in (14, 1) vorzunehmenden Differentiationen gilt aber für die gesuchte Lösung

$$w(x,t) = \lim w_{k\,m}(x,t),$$

und da Anwendung des ersten Mittelwertsatzes der Differentialrechnung die beiden Relationen

$$\cos\left(\frac{\nu\pi}{l} y_{\varkappa-1}\right) - \cos\left(\frac{\nu\pi}{l} y_\varkappa\right) = \frac{\nu\pi}{l} \cdot (y_\varkappa - y_{\varkappa-1}) \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi}{l} \eta_\varkappa\right)$$

mit $y_{\varkappa-1} < \eta_\varkappa < y_\varkappa$ sowie

$$\cos\left[\frac{\nu\pi c}{l}(t - s_{\mu-1})\right] - \cos\left[\frac{\nu\pi c}{l}(t - s_\mu)\right]$$

$$= -\frac{\nu\pi c}{l} \cdot (s_\mu - s_{\mu-1}) \cdot \sin\left[\frac{\nu\pi c}{l}(t - \sigma_\mu)\right]$$

mit $s_{\mu-1} < \sigma_\mu < s_\mu$ liefert, so wird bei integrierbarer Störungsfunktion

$$\left.\begin{aligned} w(x,t) &= \frac{1}{\varrho\, l\, c} \sum_{\nu=1}^{\infty} \int_0^t \frac{2\,l}{\nu\,\pi} \sin\left[\frac{\nu\,\pi\,c}{l}(t-s)\right] \\ &\cdot \sin\left(\frac{\nu\,\pi\,x}{l}\right) ds \int_0^l p(y,s) \cdot \sin\left(\frac{\nu\,\pi\,y}{l}\right) dy, \end{aligned}\right\} \tag{14,3}$$

falls nachträglich über die willkürlich wählbaren Zwischenstellen η_x^* und σ_μ^* die Verfügung

$$\eta_x^* = \eta_x, \quad \sigma_\mu^* = \sigma_\mu$$

getroffen wird.

Die Lösung (14, 3) stimmt mit derjenigen überein, zu der man in bekannter Weise mit Benutzung der Fourierzerlegung von $p(x,t)$ gelangt; durch sie wird, wie sich sofort durch Vergleich mit (10, 7) und (10, 71) ergibt, die Auslenkung $w(x,t)$ als Superposition einer kontinuierlichen Folge von Impulswirkungen dargestellt.

Führt man jetzt die Identität

$$\begin{aligned} 2 \sin\left(\frac{\nu\,\pi\,y}{l}\right) \cdot \sin\left[\frac{\nu\,\pi\,c}{l}(t-s)\right] &= \cos\left[\frac{\nu\,\pi}{l}\{y - c(t-s)\}\right] \\ &- \cos\left[\frac{\nu\,\pi}{l}\{y + c(t-s)\}\right] \end{aligned}$$

in (14, 3) ein, so erhält man nach Vertauschung der Integrationsreihenfolge die Beziehung

$$w(x,t) = \frac{1}{\varrho\, l\, c} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{l}{\nu\,\pi} \sin\left(\frac{\nu\,\pi\,x}{l}\right) \cdot w_\nu(t) \tag{14,4}$$

mit

$$w_\nu(t) = \int_0^l dy \int_0^t p(y,s) \cdot \left\{\cos\left[\frac{\nu\,\pi}{l}\{y - c(t-s)\}\right] - \cos\left[\frac{\nu\,\pi}{l}\{y + c(t-s)\}\right]\right\} ds,$$

wofür sich durch partielle Integration auch

$$\left.\begin{aligned} w_\nu(t) &= \frac{l}{\nu\,\pi\,c} \sum_{\mu=1}^{m} \int_0^l \{p_\mu(y,s_\mu) \cdot f_\nu(y,t;s_\mu) - p_\mu(y,s_{\mu-1}) \cdot f_\nu(y,t;s_{\mu-1})\}\, dy \\ &- \frac{l}{\nu\,\pi\,c} \sum_{\mu=1}^{m} \int_0^l dy \int_{s_{\mu-1}}^{s_\mu} \frac{\partial}{\partial s}[p_\mu(y,s)] \cdot f_\nu(y,t;s)\, ds \end{aligned}\right\} \tag{14,41}$$

mit

$$f_\nu(y,t;s) = \sin\left[\frac{\nu\pi}{l}\{y+c(t-s)\}\right] + \sin\left[\frac{\nu\pi}{l}\{y-c(t-s)\}\right] \qquad (14,42)$$

schreiben läßt. Dabei wird

$$\left.\begin{aligned} p(y,s) = p_\mu(y,s) \text{ für } s_{\mu-1} < s < s_\mu \ (\mu = 1, 2, \cdots, m) \\ (s_0 = 0,\ s_m = t) \end{aligned}\right\} \qquad (14,43)$$

vorausgesetzt, unter $p_\mu(y,s)$ stetige und stetig differenzierbare Funktionen von s verstanden. Nun stellt aber die Reihe

$$g(\xi;x) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2l^3}{\nu^2\pi^2} \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi\xi}{l}\right) \qquad (14,5)$$

die Fourierentwicklung der ungeraden periodischen Funktion

$$g(\xi \pm \nu \cdot 2l; x) = g(\xi;x) = \left\{\begin{aligned} &(l-x)\cdot\xi \text{ für } 0 \leqq \xi \leqq x, \\ &x\cdot(l-\xi) \text{ für } x \leqq \xi \leqq 2l-x, \\ &-(2l-\xi)\cdot(l-x) \text{ für } 2l-x \leqq \xi \leqq 2l \end{aligned}\right\} \qquad (14,51)$$

dar, die in bezug auf den der Einschränkung $0 \leqq x \leqq l$ unterworfenen Parameter x der Bedingung

$$g(\xi;x) = \left\{\begin{aligned} &g(x;\xi), \text{ falls } 0 \leqq \xi \leqq l, \\ &-g(x;\xi-l), \text{ falls } l \leqq \xi \leqq 2l \end{aligned}\right\} \qquad (14,52)$$

genügt. Infolgedessen kann (14, 4) durch den geschlossenen Ausdruck

$$w(x,t) = \frac{1}{\varrho l c^2} \cdot \left\{W_1(x,t) + W_2(x,t) + \sum_{\mu=1}^{m-1} W_3^{(\mu)}(x,t) + \sum_{\mu=1}^{m} W_4^{(\mu)}(x,t)\right\} \qquad (14,6)$$

ersetzt werden, falls zur Abkürzung

$$W_1(x,t) = \int_0^l p(y,t)\cdot g(y;x)\,dy, \qquad (14,61)$$

$$W_2(x,t) = -\frac{1}{2}\cdot\int_0^l p(y,0)\cdot\{g(y+ct;x) + g(y-ct;x)\}\,dy, \qquad (14,62)$$

$$\left.\begin{aligned} W_3^{(\mu)}(x,t) = \frac{1}{2}\cdot\int_0^l \{p_\mu(y,s_\mu) - p_{\mu+1}(y,s_\mu)\} \\ \cdot\{g(y+c[t-s_\mu];x) + g(y-c[t-s_\mu];x)\}\,dy, \end{aligned}\right\} \qquad (14,63)$$

$$\left.\begin{aligned} W_4^{(\mu)}(x,t) = -\frac{1}{2}\cdot\int_0^l dy \int_{s_{\mu-1}}^{s_\mu} \frac{\partial}{\partial s}[p_\mu(y,s)] \\ \cdot\{g(y+c[t-s];x) + g(y-c[t-s];x)\}\,ds \end{aligned}\right\}. \qquad (14,64)$$

geschrieben wird.

Die Funktion $W_1(x,t)$ mißt bekanntlich die der momentanen Lastverteilung $p(x,t)$ zugeordnete statische Auslenkung, während $W_2(x,t)$ gemäß (4, 72) und (4, 71) einer durch das Einsetzen der Belastung im Zeitpunkt $t = 0$ entfachten Schwingung entspricht. Ferner sind die Glieder $W_3^{(\mu)}(x,t)$ bzw. $W_4^{(\mu)}(x,t)$ auf diejenigen Schwingungen zurückzuführen, die durch die plötzlichen Belastungssprünge bzw. durch die kontinuierlichen Folgen zeitlich-stetiger Belastungsänderungen bedingt werden. Denn gemäß (5, 2) und (4, 7) löst der im Zeitpunkt $t = s$ vorgenommene Ersatz einer an der Stelle $x = y$ lokalisierten Einzellast vom Betrage P_1 durch eine ebendort angreifende Einzellast vom Betrage P_2 den durch

$$\frac{P_1 - P_2}{\varrho l c^2} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2l^2}{\nu^2 \pi^2} \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi y}{l}\right) \cdot \cos\left[\frac{\nu \pi c}{l}(t-s)\right]$$

beschriebenen Schwingungsvorgang aus, womit sich — für den Fall von stetiger Belastungsänderung unter Heranziehung des ersten Mittelwertsatzes der Differentialrechnung — die Richtigkeit unserer Behauptung ergibt. Durch (14, 6) wird somit die momentane Auslenkung $w(x,t)$ in geschlossener Form als Superposition des der jeweiligen Belastung entsprechenden statischen Durchhangs sowie derjenigen Schwingungselongationen dargestellt, die die Saite infolge des Einschaltvorgangs und der hinterher vor sich gehenden Belastungsänderungen erleidet.

15. Zur Übertragung der vorstehend erhaltenen Ergebnisse auf den Fall einer an der Stelle $x = x_0$ wirksamen Einzelkraft $P(t)$, für die in Analogie zu (14, 43)

$$\left.\begin{aligned} P(s) &= P_\mu(s) \text{ für } s_{\mu-1} < s < s_\mu \ (\mu = 1, 2, \cdots, m) \\ &\quad (s_0 = 0,\ s_m = t) \end{aligned}\right\} \tag{15,1}$$

gelten möge, setzen wir

$$p(x,t) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 < x < x_0, \\ P(t)/\delta & \text{„ } x_0 < x < x_0 + \delta, \\ 0 & \text{„ } x_0 + \delta < x < l, \end{cases}$$

womit (14, 8) die Beziehung

$$w(x,t) = \frac{1}{\varrho l c} \sum_{\nu=1}^{\infty} \int_0^t \frac{2l}{\nu \pi} \cdot \sin\left[\frac{\nu \pi c}{l}(t-s)\right] \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) ds \int_{x_0}^{x_0+\delta} \frac{P(s)}{\delta} \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi y}{l}\right) dy$$

liefert. Hieraus folgt dann durch Anwendung des ersten Mittelwertsatzes der Integralrechnung und Ausführung des Grenzübergangs $\delta \to 0$

$$w^*(x,t) = \frac{1}{\varrho l c} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2l}{\nu\pi} \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x_0}{l}\right) \cdot \int_0^t P(s) \cdot \sin\left[\frac{\nu\pi c}{l}(t-s)\right] ds, \quad (15,2)$$

und auf entsprechende Weise geht (14, 6) in

$$\left.\begin{aligned} w^*(x,t) &= \frac{P(t)}{\varrho l c^2} g(x_0; x) - \frac{P(0)}{2\varrho l c^2} \{g(x_0 + ct; x) + g(x_0 - ct; x)\} \\ &+ \frac{1}{2\varrho l c^2} \sum_{\mu=1}^{m-1} \{P_\mu(s_\mu) - P_{\mu+1}(s_\mu)\} \cdot \{g(x_0 + c[t-s_\mu]; x) + g(x_0 - c[t-s_\mu]; x)\} \\ &- \frac{1}{2\varrho l c^2} \sum_{\mu=1}^{m} \int_{s_{\mu-1}}^{s_\mu} \frac{\partial}{\partial s}[P_\mu(s)] \cdot \{g(x_0 + c[t-s]; x) + g(x_0 - c[t-s]; x)\} ds \end{aligned}\right\} (15,3)$$

über.

Um die Benutzung der vorstehenden Formel an einem Beispiel zu erläutern, wählen wir das aus der Helmholtzschen Theorie der Klavierhammerwirkung bekannte Kraftgesetz

$$P(t) = \begin{cases} P_0 \cdot \sin(\omega t) & \text{für } 0 \leqq t \leqq \pi/\omega, \\ 0 & \text{für } t \geqq \pi/\omega, \end{cases}$$

mit dem sich die Saitenauslenkung $w^*(x,t)$ für $t \geqq \pi/\omega$ gemäß (15, 3) zu

$$w^*(x,t) = -\frac{P_0 \omega}{2\varrho l c^2} \cdot \int_0^{\pi/\omega} \cos(\omega s) \cdot \{g(x_0 + c[t-s]; x) + g(x_0 - c[t-s]; x)\} ds$$

oder

$$w^*(x,t) = -\frac{P_0 \omega}{2\varrho l c^2} \cdot \int_0^{\pi/\omega} \cos(\omega s) \cdot \{g(c[t-s] + x_0; x) - g(c[t-s] - x_0; x)\} ds$$

ergibt. Nun läßt sich (14, 51) für beliebiges ξ unter Berücksichtigung von (1, 2) in der Form

$$g(\xi; x) = \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{l-x}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(\xi - \nu \cdot 2l)z} - e^{(\xi - [\nu+1]2l)z}}{z^2} dz \right.$$

$$\left. - \frac{l}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(\xi - \nu \cdot 2l - x)z} - e^{(\xi - [\nu+1]2l + x)z}}{z^2} \right\} dz$$

schreiben, so daß wegen

$$\int_0^{\pi/\omega} \cos(\omega s) \cdot e^{-czs}\, ds = \frac{cz}{\omega^2 + c^2 z^2} \cdot \left\{ e^{-\frac{c\pi}{\omega} z} + 1 \right\}$$

zunächst

$$\int_0^{\pi/\omega} \cos(\omega s) \cdot g(c[t-s] \pm x_0; x)\, ds$$

$$= \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} \frac{c(l-x)}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{1}{z(\omega^2 + c^2 z^2)} \cdot \left\{ e^{\left(c\left[t-\frac{\pi}{\omega}\right] \pm x_0 - \nu \cdot 2l\right) z} + e^{(ct \pm x_0 - \nu \cdot 2l) z} \right.$$

$$\left. - e^{\left(c\left[t-\frac{\pi}{\omega}\right] \pm x_0 - [\nu+1] 2l\right) z} - e^{(ct \pm x_0 - [\nu+1] 2l) z} \right\} dz$$

$$- \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} \frac{cl}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{1}{z(\omega^2 + c^2 z^2)} \cdot \left\{ e^{\left(c\left[t-\frac{\pi}{\omega}\right] \pm x_0 - \nu \cdot 2l - x\right) z} + e^{(ct \pm x_0 - \nu \cdot 2l - x) z} \right.$$

$$\left. - e^{\left(c\left[t-\frac{\pi}{\omega}\right] \pm x_0 - [\nu+1] 2l + x\right) z} - e^{(ct \pm x_0 - [\nu+1] 2l + x) z} \right\} dz$$

wird. Erneute Anwendung von (1, 2) liefert aber

$$\frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{\eta z}}{z(\omega^2 + c^2 z^2)}\, dz = \begin{cases} \frac{1}{\omega^2} \cdot \left\{ 1 - \cos\left(\frac{\omega}{c}\eta\right) \right\} & \text{für } \eta \geqq 0, \\ 0 \text{ für } \eta \leqq 0, \end{cases}$$

und hiermit erhalten wir, falls beispielsweise

$$x_0 = \tfrac{3}{4} l, \quad c\pi/\omega = \tfrac{1}{4} l$$

sowie

$$\tfrac{3}{4} l \leqq x \leqq \tfrac{7}{8} l$$

gewählt wird, die Beziehung

$$w^*(x,t) = \frac{P_0 l}{8\pi \varrho c^2} \cdot W^*(x,t), \quad \left(t \geqq \frac{\pi}{\omega} = \frac{l}{4c}\right)$$

wobei mit Benutzung der Abkürzung

$$c\left(t - \frac{\pi}{\omega}\right) = c\left(t - \frac{l}{4c}\right) = t^*$$

zu setzen ist: .

$$W^*\left(x, t \pm \nu \cdot \frac{2l}{c}\right) = W^*(x, t)$$

$$= 1 - \cos\left[\frac{4\pi}{l}(t^* + l - x)\right] \quad \text{für } 0 \leqq t^* \leqq x - \frac{3}{4}l,$$

$$2 \quad \text{für } x - \frac{3}{4}l \leqq t^* \leqq l - x,$$

$$1 + \cos\left[\frac{4\pi}{l}(t^* + x - l)\right] \quad \text{für } l - x \leqq t^* \leqq \frac{5}{4}l - x,$$

$$0 \quad \text{für } \frac{5}{4}l - x \leqq t^* \leqq x + \frac{1}{2}l,$$

$$-1 + \cos\left[\frac{4\pi}{l}\left(t^* - \frac{l}{2} - x\right)\right] \quad \text{für } x + \frac{1}{2}l \leqq t^* \leqq x + \frac{3}{4}l,$$

$$-2 \quad \text{für } x + \frac{3}{4}l \leqq t^* \leqq \frac{5}{2}l - x,$$

$$-1 - \cos\left[\frac{4\pi}{l}\left(t^* + x - \frac{5l}{2}\right)\right] \quad \text{für } \frac{5}{2}l - x \leqq t^* \leqq x + l,$$

$$-2 \cdot \cos\left[\frac{4\pi}{l}\left(x - \frac{3}{4}l\right)\right] \cdot \cos\left[\frac{4\pi}{l}\left(t^* - \frac{7}{4}l\right)\right] \quad \text{für } x + l \leqq t^* \leqq \frac{11}{4}l - x,$$

$$1 - \cos\left[\frac{4\pi}{l}(t^* - x - l)\right] \quad \text{für } \frac{11}{4}l - x \leqq t^* \leqq 2l.$$

Demnach wird insbesondere die Schwingung der Kraftangriffsstelle $x = x_0 = \frac{3}{4}l$ durch die Funktion

$$W^*(x_0, t) = \begin{cases} 2 & \text{für } \frac{l}{4} \leqq ct \leqq \frac{l}{2}, \\ 1 + \cos\left[\frac{4\pi}{l}\left(ct - \frac{l}{2}\right)\right] & \text{für } \frac{l}{2} \leqq ct \leqq \frac{3}{4}l, \\ 0 & \text{für } \frac{3}{4}l \leqq ct \leqq \frac{3}{2}l, \\ -1 + \cos\left[\frac{4\pi}{l}\left(ct - \frac{3}{2}l\right)\right] & \text{für } \frac{3}{2}l \leqq ct \leqq \frac{7}{4}l, \\ -2 & \text{für } \frac{7}{4}l \leqq ct \leqq 2l, \\ -2 \cdot \cos\left[\frac{4\pi}{l}(ct - 2l)\right] & \text{für } 2l \leqq ct \leqq 2l + \frac{l}{4} \end{cases}$$

beschrieben, deren Verlauf in Fig. 5 zur Darstellung gebracht ist.

16. Zu sehr übersichtlichen Ergebnissen führt die Anwendung unserer Formeln auf den Fall beweglicher Belastungen. Betrachten wir etwa das in der zweiten Mitteilung behandelte Beispiel

$$p(x,t) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 < x < v_0 t - \delta, \\ p_0 & ,, \quad v_0 t - \delta < x < v_0 t, \\ 0 & ,, \quad v_0 t < x < l, \end{cases} \quad (16,1)$$

so gilt in Analogie zu (14, 43)

$$p(y,s) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 < s < \dfrac{y}{v_0}, \\ p_0 & ,, \quad \dfrac{y}{v_0} < s < \dfrac{y+\delta}{v_0}, \\ 0 & ,, \quad s > \dfrac{y+\delta}{v_0}, \end{cases} \quad (16,11)$$

und hiermit liefert (14, 6) zunächst für $0 \leqq t \leqq \delta/v_0$ die Relation

$$w(x,t) = \frac{p_0}{\varrho l c^2}\left\{\int_0^{v_0 t} g(y;x)\,dy - \frac{1}{2}\cdot\int_0^{v_0 t}\left\{g\left(y + c\left[t - \frac{y}{v_0}\right];x\right) + g\left(y - c\left[t - \frac{y}{v_0}\right];x\right)\right\}dy\right\}.$$

Fig. 5.

Unter Beachtung des ungeraden Charakters der Funktion $g(y;x)$ wird aber

$$\int_0^{v_0 t} g\left(y \pm c\left[t - \frac{y}{v_0}\right];x\right)dy = \frac{v_0}{v_0 \mp c}\cdot\int_{\pm ct}^{v_0 t} g(y;x)\,dy$$

$$= \mp\frac{v_0}{c \mp v_0}\left\{\int_0^{v_0 t} g(y;x)\,dy - \int_0^{ct} g(y;x)\,dy\right\},$$

so daß wir

$$w(x,t) = \frac{p_0}{\varrho l c^2}\left\{\frac{c^2}{c^2 - v_0^2}\cdot\int_0^{v_0 t} g(y;x)\,dy - \frac{v_0^2}{c^2 - v_0^2}\cdot\int_0^{ct} g(y;x)\,dy\right\} \text{ für } 0 \leqq t \leqq \frac{\delta}{v_0} \quad (16,21)$$

erhalten. Ferner wird gemäß (14, 6) für $\delta/v_0 \leqq t \leqq l/v_0$

$$w(x,t) = \frac{p_0}{\varrho l c^2}\left\{\int_{v_0 t-\delta}^{v_0 t} g(y;x)\,dy - \frac{1}{2}\cdot\int_0^{v_0 t}\left\{g\left(y+c\left[t-\frac{y}{v_0}\right];x\right)+g\left(y-c\left[t-\frac{y}{v_0}\right];x\right)\right\}dy\right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}\cdot\int_0^{v_0 t-\delta}\left\{g\left(y+c\left[t-\frac{y+\delta}{v_0}\right];x\right)+g\left(y-c\left[t-\frac{y+\delta}{v_0}\right];x\right)\right\}dy\right\},$$

woraus wie zuvor

$$w(x,t) = \frac{p_0}{\varrho l c^2}\left\{\frac{c^2}{c^2-v_0^2}\cdot\int_{v_0\left(t-\frac{\delta}{v_0}\right)}^{v_0 t} g(y;x)\,dy - \frac{v_0^2}{c^2-v_0^2}\cdot\int_{c\left(t-\frac{\delta}{v_0}\right)}^{c t} g(y;x)\,dy\right\} \text{ für } \frac{\delta}{v_0}\leqq t\leqq\frac{l}{v_0} \quad (16,22)$$

folgt. Für $l/v_0 \leqq t \leqq (l+\delta)/v_0$ ergibt (14, 6)

$$w(x,t) = \frac{p_0}{\varrho l c^2}\left\{\int_{v_0 t-\delta}^{l} g(y;x)\,dy - \frac{1}{2}\cdot\int_0^{l}\left\{g\left(y+c\left[t-\frac{y}{v_0}\right];x\right)+g\left(y-c\left[t-\frac{y}{v_0}\right];x\right)\right\}dy\right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}\cdot\int_0^{v_0 t-\delta}\left\{g\left(y+c\left[t-\frac{y+\delta}{v_0}\right];x\right)+g\left(y-c\left[t-\frac{y+\delta}{v_0}\right];x\right)\right\}dy\right\},$$

hingegen für $t \geqq (l+\delta)/v_0$

$$w(x,t) = -\frac{p_0}{2\varrho l c^2}\cdot\int_0^{l}\left\{g\left(y+c\left[t-\frac{y}{v_0}\right];x\right)+g\left(y-c\left[t-\frac{y}{v_0}\right];x\right)\right\}dy$$
$$+\frac{p_0}{2\varrho l c^2}\cdot\int_0^{l}\left\{g\left(y+c\left[t-\frac{y+\delta}{v_0}\right];x\right)+g\left(y-c\left[t-\frac{y+\delta}{v_0}\right];x\right)\right\}dy,$$

und da

$$\int_0^{l} g\left(y\pm c\left[t-\frac{y+\delta}{v_0}\right];x\right)dy = \frac{v_0}{v_0\mp c}\int_{\pm c\left(t-\frac{\delta}{v_0}\right)}^{l\pm c\left[t-\frac{l+\delta}{v_0}\right]} g(y;x)\,dy$$
$$= \mp\frac{v_0}{c\mp v_0}\left\{\int_0^{l+c\left[t-\frac{l+\delta}{v_0}\right]} g(y;x)\,dy - \int_0^{c\left(t-\frac{\delta}{v_0}\right)} g(y;x)\,dy\right\}$$

gilt, so wird

$$w(x,t) = \frac{p_0}{\varrho l c^2}\left\{\frac{c^2}{c^2-v_0^2}\cdot\int\limits_{v_0\left(t-\frac{\delta}{v_0}\right)}^{l} g(y;x)\,dy - \frac{v_0^2}{c^2-v_0^2}\cdot\int\limits_{c\left(t-\frac{\delta}{v_0}\right)}^{ct} g(y;x)\,dy\right.$$
$$\left. + \frac{v_0^2}{c^2-v_0^2}\cdot\int\limits_{i}^{l+c\left(t-\frac{l}{v_0}\right)} g(y;x)\,dy\right\} \text{ für } \frac{l}{v_0}\leqq t\leqq\frac{l+\delta}{v_0} \qquad (16,23)$$

sowie

$$w(x,t) = \frac{p_0 v_0^2}{\varrho l c^2 (c^2-v_0^2)}\left\{\int\limits_{l+c\left(t-\frac{l+\delta}{v_0}\right)}^{l+c\left(t-\frac{l}{v_0}\right)} g(y;x)\,dy - \int\limits_{c\left(t-\frac{\delta}{v_0}\right)}^{ct} g(y;x)\,dy\right\} \text{ für } t\geqq\frac{l+\delta}{v_0}, \qquad (16,24)$$

womit die vollständige Lösung für den durch (16,1) gekennzeichneten Belastungsfall in geschlossener Form gefunden ist.

Ersetzen wir jetzt p_0 durch P_0/δ und vollziehen den Grenzübergang $\delta\to 0$, so erhalten wir für die Auslenkung $w^*(x,t)$ unter dem Einfluß einer mit der konstanten Geschwindigkeit v_0 über das Seil hinwegwandernden Einzellast vom Betrage P_0 den Ausdruck

$$w^*(x,t) = \begin{cases} \dfrac{P_0}{\varrho l c(c^2-v_0^2)}\{c\cdot g(v_0 t;x) - v_0\cdot g(ct;x)\} \text{ für } 0\leqq t\leqq\dfrac{l}{v_0}, \\ \dfrac{P_0 v_0}{\varrho l c(c^2-v_0^2)}\left\{g\left(l+c\left[t-\dfrac{l}{v_0}\right];x\right) - g(ct;x)\right\} \text{ für } t\geqq\dfrac{l}{v_0}, \end{cases} \qquad (16,3)$$

dessen erster Teil sich auch in der Form

$$w^*(x,t) = \overline{w}^*(x,t) + \frac{P_0 v_0^2}{\varrho l c^2(c^2-v_0^2)}\left\{g(v_0 t;x) - \frac{c}{v_0}\cdot g(ct;x)\right\} \text{ für } 0\leqq t\leqq\frac{l}{v_0} \qquad (16,31)$$

schreiben läßt, falls die Funktion

$$\overline{w}^*(x,t) = \frac{P_0}{\varrho l c^2}\cdot g(v_0 t;x) \qquad (16,32)$$

den der jeweiligen Laststellung zugeordneten statischen Durchhang mißt. Gemäß (14,52) und (14,51) gilt für $0\leqq v_0 t\leqq l$

$$g(v_0 t;x) = g(x;v_0 t) = \begin{cases} (l-v_0 t)\cdot x \text{ für } 0\leqq x\leqq v_0 t, \\ v_0 t\cdot(l-x) \text{ für } v_0 t\leqq x\leqq l, \end{cases} \qquad (16,41)$$

während für $ct = \nu \cdot 2l + ct'$ mit $0 \leqq ct' \leqq l$

$$g(ct; x) = g(x; ct') = \begin{cases} (l - ct') \cdot x \text{ für } 0 \leqq x \leqq ct', \\ ct' \cdot (l - x) \text{ für } ct' \leqq x \leqq l, \end{cases} \quad (16, 42)$$

hingegen für $ct = \nu \cdot 2l + l + ct''$ mit $0 \leqq ct'' \leqq l$

$$g(ct; x) = -g(x; ct'') = \begin{cases} -(l - ct'') \cdot x \text{ für } 0 \leqq x \leqq ct'', \\ -ct'' \cdot (l - x) \text{ für } ct'' \leqq x \leqq l \end{cases} \quad (16, 43)$$

zu nehmen ist.

Auf eine ausführlichere Diskussion dieser Ergebnisse wird in anderem Zusammenhang eingegangen werden. Wir begnügen uns daher hier mit der Bemerkung, daß gemäß (16, 3) die Auslenkung jedes Saitenpunktes M

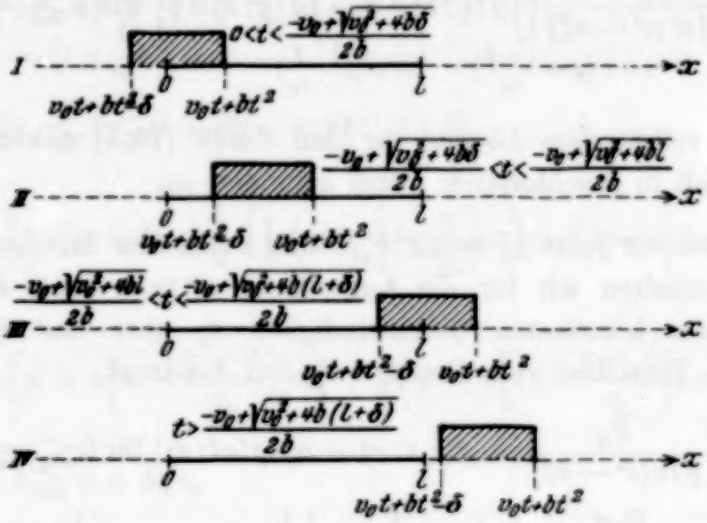


Fig. 6.

im Augenblick des Lastdurchgangs höchstens den $\frac{c}{c - v_0}$-fachen, mindestens den $\frac{c}{c + v_0}$-fachen Wert desjenigen Durchhangs erreichen kann, der in M unter der statischen Wirkung einer in M stationierten Einzellast vom gleichen Betrage bestehen würde; und zwar tritt der erstgenannte Fall für $ct \equiv -v_0 t \pmod{2l}$, der zweite hingegen für $ct \equiv v_0 t \pmod{2l}$ ein. Gilt $c = (2\mu + 1) \cdot v_0$ mit* $\mu = 1, 2, \ldots$, so wird

$$g(l + c[t - l/v_0]; x) = g(l + ct - l[2\mu + 1]; x) = g(ct - 2l\mu; x) = g(ct; x),$$

so daß die Saite nach vollendetem Lastübergang ($t \geqq l/v_0$) beständig in Ruhe bleibt.

* Dem Fall $\mu = 0$ kommt praktisch keine Bedeutung zu, da die Wellengeschwindigkeit c stets sehr viel größer als die Lastgeschwindigkeit v_0 ausfällt.

17. Um schließlich auch beschleunigt bewegte Belastungen zu berücksichtigen, betrachten wir den Ansatz

$$p(x,t) = \begin{cases} 0 \text{ für } 0 < x < v_0 t + b t^2 - \delta, \\ p_0 \;\; „ \;\; v_0 t + b t^2 - \delta < x < v_0 t + b t^2, \\ 0 \;\; „ \;\; v_0 t + b t^2 < x < l, \end{cases} \tag{17,1}$$

der der Lastgeschwindigkeit

$$v = v_0 + 2bt \tag{17,11}$$

entspricht (vgl. Fig. 6). Dann gilt in Analogie zu (14, 43)

$$p(y,s) = \begin{cases} 0 \text{ für } 0 < s < \dfrac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 4by}}{2b}, \\ p_0 \;\; „ \;\; \dfrac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 4by}}{2b} < s < \dfrac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 4b(y+\delta)}}{2b}, \\ 0 \;\; „ \;\; s > \dfrac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 4b(y+\delta)}}{2b}, \end{cases}$$

und wenn wir

$$w(x,t) = \begin{cases} \dfrac{p_0}{\varrho l c^2} w_2(x,t) \text{ für } \dfrac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 4b\delta}}{2b} \leqq t \leqq \dfrac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 4bl}}{2b}, \\ \dfrac{p_0}{\varrho l c^2} w_4(x,t) \text{ für } t \geqq \dfrac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 4b(l+\delta)}}{2b} \end{cases}$$

setzen, so liefert (14, 6) die beiden Relationen

$$w_2(x,t) = \int_{v_0 t + b t^2 - \delta}^{v_0 t + b t^2} g(y; x)\, dy$$

$$- \frac{1}{2} \cdot \int_0^{v_0 t + b t^2} \left\{ g\left(y + c\left[t + \frac{v_0 - \sqrt{v_0^2 + 4by}}{2b}\right]; x\right) + g\left(y - c\left[t + \frac{v_0 - \sqrt{v_0^2 + 4by}}{2b}\right]; x\right) \right\} dy$$

$$+ \frac{1}{2} \cdot \int_0^{v_0 t + b t^2 - \delta} \left\{ g\left(y + c\left[t + \frac{v_0 - \sqrt{v_0^2 + 4b(y+\delta)}}{2b}\right]; x\right) + g\left(y - c\left[t + \frac{v_0 - \sqrt{v_0^2 + 4b(y+\delta)}}{2b}\right]; x\right) \right\} dy$$

sowie

$$w_4(x,t) = - \frac{1}{2} \cdot \int_0^{l} \left\{ g\left(y + c\left[t + \frac{v_0 - \sqrt{v_0^2 + 4by}}{2b}\right]; x\right) + g\left(y - c\left[t + \frac{v_0 - \sqrt{v_0^2 + 4by}}{2b}\right]; x\right) \right\} dy$$

$$+ \frac{1}{2} \cdot \int_0^{l} \left\{ g\left(y + c\left[t + \frac{v_0 - \sqrt{v_0^2 + 4b(y+\delta)}}{2b}\right]; x\right) + g\left(y - c\left[t + \frac{v_0 - \sqrt{v_0^2 + 4b(y+\delta)}}{2b}\right]; x\right) \right\} dy,$$

für die sich nach einfacher Umformung

$$w_3(x,t) = \int_{ct + c(v_0 - \sqrt{v_0^2 + 4b\delta})/2b}^{ct} g(y;x)\,dy$$

$$+ \frac{c}{2}\cdot\left\{\int_{ct}^{v_0 t + bt^2} \frac{g(y;x)}{\sqrt{4b(y-ct) + (c-v_0)^2}}\,dy - \int_{ct + c(v_0 - \sqrt{v_0^2 + 4b\delta})/2b}^{v_0 t + bt^2 - \delta} \frac{g(x;y)}{\sqrt{4b(y+\delta-ct) + (c-v_0)^2}}\,dy\right\}$$

$$+ \frac{c}{2}\cdot\left\{\int_{-ct}^{v_0 t + bt^2} \frac{g(y;x)}{\sqrt{4b(y+ct) + (c+v_0)^2}}\,dy - \int_{-ct - c(v_0 - \sqrt{v_0^2 + 4b\delta})/2b}^{v_0 t + bt^2 - \delta} \frac{g(y;x)}{\sqrt{4b(y+\delta+ct) + (c+v_0)^2}}\,dy\right\}$$

sowie

$$w_4(x,t) = -\tfrac{1}{2}\cdot\left\{\int_{ct}^{l + ct + cv_0/2b - c\sqrt{v_0^2 + 4bl}/2b} g(y;x)\,dy - \int_{ct + cv_0/2b - c\sqrt{v_0^2 + 4b\delta}/2b}^{l + ct + cv_0/2b - c\sqrt{v_0^2 + 4b(l+\delta)}/2b} g(y;x)\,dy\right\}$$

$$-\tfrac{1}{2}\cdot\left\{\int_{-ct}^{l - ct - cv_0/2b + c\sqrt{v_0^2 + 4bl}/2b} g(y;x)\,dy - \int_{-ct - cv_0/2b + c\sqrt{v_0^2 + 4b\delta}/2b}^{l - ct - cv_0/2b + c\sqrt{v_0^2 + 4b(l+\delta)}/2b} g(y;x)\,dy\right\}$$

$$+ \frac{c}{2}\cdot\left\{\int_{ct}^{l + ct + cv_0/2b - c\sqrt{v_0^2 + 4bl}/2b} \frac{g(y;x)}{\sqrt{4b(y-ct) + (c-v_0)^2}}\,dy - \int_{ct + cv_0/2b - c\sqrt{v_0^2 + 4b\delta}/2b}^{l + ct + cv_0/2b - c\sqrt{v_0^2 + 4b(l+\delta)}/2b} \frac{g(y;x)}{\sqrt{4b(y+\delta-ct) + (c-v_0)^2}}\,dy\right\}$$

$$+ \frac{c}{2}\cdot\left\{\int_{-ct}^{l - ct - cv_0/2b + c\sqrt{v_0^2 + 4bl}/2b} \frac{g(y;x)}{\sqrt{4b(y+ct) + (c+v_0)^2}}\,dy - \int_{-ct - cv_0/2b + c\sqrt{v_0^2 + 4b\delta}/2b}^{l - ct - cv_0/2b + c\sqrt{v_0^2 + 4b(l+\delta)}/2b} \frac{g(y;x)}{\sqrt{4b(y+\delta+ct) + (c+v_0)^2}}\,dy\right\}$$

schreiben läßt. Führt man hierin $p_0 = P_0/\delta$ ein und vollzieht den Grenzübergang $\delta \to 0$, so ergibt sich die Saitenauslenkung $w^*(x,t)$ unter dem Einfluß einer mit der Geschwindigkeit (17, 11) beweglichen Einzellast vom Betrage P_0 zu

$$w^*(x,t) = \begin{cases} \dfrac{P_0}{\varrho l c}\, w_1^*(x,t) \text{ für } 0 \leqq t \leqq \dfrac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 4bl}}{2b}, \\ \dfrac{P_0}{\varrho l c}\, w_2^*(x,t) \text{ für } t \geqq \dfrac{-v_0 + \sqrt{v_0^2 + 4bl}}{2b} \end{cases} \qquad (17,2)$$

mit

$$\left.\begin{aligned} w_1^*(x,t) &= \frac{c+2bt}{(c+2bt)^2-v_0^2}\cdot g(v_0t+bt^2;x)-\frac{v_0}{c^2-v_0^2}\cdot g(ct;x)\\ &+b\cdot\left\{\int_{ct}^{v_0t+bt^2}\frac{g(y;x)}{\{4b(y-ct)+(c-v_0)^2\}^{3/2}}dy+\int_{-ct}^{v_0t+bt^2}\frac{g(y;x)}{\{4b(y+ct)+(c+v_0)^2\}^{3/2}}dy\right\}\end{aligned}\right\}\quad(17,21)$$

und

$$\left.\begin{aligned} w_2^*(x,t)&=\frac{\sqrt{v_0^2+4bl}}{c^2-v_0^2-4bl}\cdot g\left(l+ct+\frac{cv_0}{2b}-\frac{c}{2b}\sqrt{v_0^2+4bl};x\right)-\frac{v_0}{c^2-v_0^2}\cdot g(ct;x)\\ &+b\left\{\int_{ct}^{l+ct+cv_0/2b-c\sqrt{v_0^2+4bl}/2b}\frac{g(y;x)}{\{4b(y-ct)+(c-v_0)^2\}^{3/2}}dy+\int_{-ct}^{l-ct-cv_0/2b+c\sqrt{v_0^2+4bl}/2b}\frac{g(y;x)}{\{4b(y+ct)+(c+v_0)^2\}^{3/2}}dy\right\}\end{aligned}\right\}\quad(17,22)$$

Für den Fall gleichförmiger Bewegung ist $b=0$ zu setzen, und (17, 2) geht in (16, 3) über.

Leipzig, Theoretisch-physikalisches Institut, April 1930.

Über eine Untersuchung der Hochfrequenzentladung.

Teil I:

Luft, Stickstoff und Sauerstoff.

Von **B. D. Chatterjee** in Kalkutta.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. März 1930.)

Einleitung. In letzter Zeit haben die Erscheinungen der Hochfrequenzentladung die Aufmerksamkeit vieler Forscher erregt, aber ihre wahre Natur ist auch heute noch nicht bekannt. J. J. Thomson* war der Ansicht, daß die Entladung auf elektromagnetische Induktion zurückzuführen sei. Im Jahre 1927 lieferte er weiteres Material zur Stütze seiner älteren Ansicht, wobei er Ringentladung benutzte. Andererseits kamen Townsend und Donaldson** 1928 bei Erregung durch stationäre Wellen zu dem Schluß, daß für die Entladung weitgehend elektrostatische Kräfte verantwortlich sind. Hiedemann*** untersuchte die Erscheinungen ausführlich in einer Reihe von Gasen, besonders im Wasserstoff, und meinte, daß die Entladungserscheinungen bei gedämpften und ungedämpften Schwingungen verschieden sind. Später zeigte Mackinnon****, daß das Verhalten der Entladung, durch das die früheren Forscher auf anscheinend so verschiedene Ansichten geführt worden waren, nur von den bei ihren Untersuchungen benutzten Druckgebieten abhängt. Dann haben noch McCallunn und Perry sowie einige andere die Untersuchung der Erscheinungen aufgenommen.

Es sei hier noch bemerkt, daß J. J. Thomson† 1929 versucht hat, auf Grund nichtionisierender Zusammenstöße die Herkunft der Schichtung, des Kathodendunkelraumes und des negativen Glimmlichtes in der elektrischen Entladung im allgemeinen zu erklären; er hat ferner gemeint, das alles, wodurch die Wahrscheinlichkeit von Resonanzzusammenstößen vermehrt wird, auch das Auftreten der Schichtung fördert. Es ist daher von Interesse, die Erscheinungen sowohl in einer Anzahl leichter Gase als auch in schwereren Dämpfen zu untersuchen, wodurch man vielleicht

---

* J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **32**, 321, 1891; (7) **4**, 1128, 1927.
** J. S. Townsend und R. H. Donaldson, ebenda (7) **5**, 178, 1928.
*** E. Hiedemann, Ann. d. Phys. **85**, 649, 1928.
**** K. A. Mackinnon, Phil. Mag. **8**, 605, 1929.
† J. J. Thomson, ebenda (7) **8**, 1, 1929.

zu einem Verständnis dieser Erscheinungen gelangen kann. So sind in Teil I die in Luft, Stickstoff und Sauerstoff erhaltenen Ergebnisse beschrieben, während Teil II die Ergebnisse für CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4 bringt, über die eine vorläufige Mitteilung in Nature erschienen ist*.

Versuchsanordnung. Die hochfrequenten Schwingungen wurden mit drei verschiedenen Schaltungen erzeugt. In Fig. 1 sind zwei Methoden skizziert. Fig. 1a zeigt eine Schaltung, bei der eine erregende Spule von

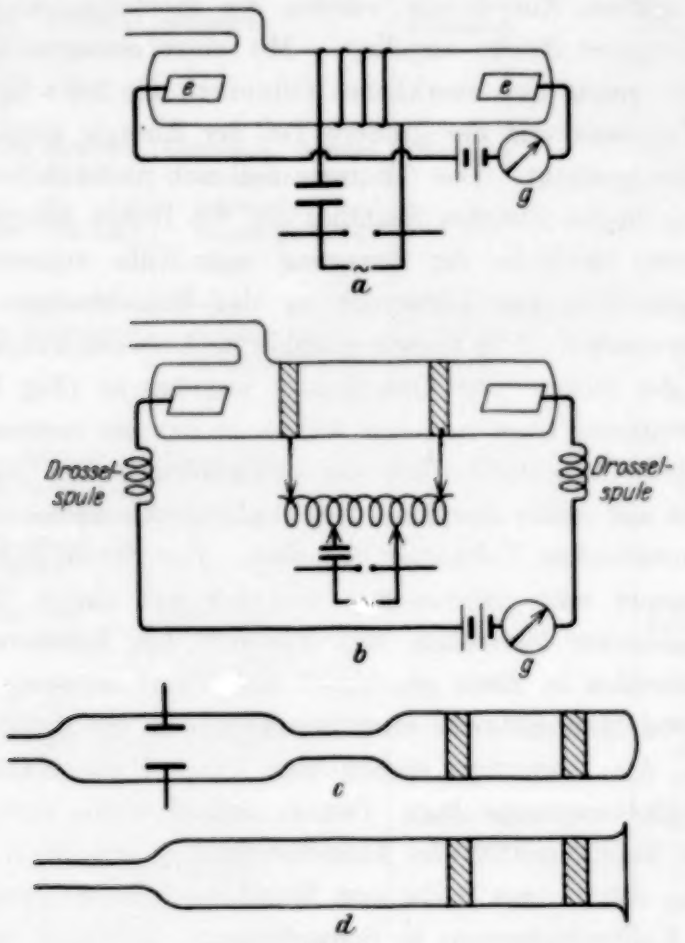


Fig. 1.

zehn Windungen auf die Entladungsröhre gewickelt ist. Die Entladungsröhre war 10 cm lang und hatte einen Durchmesser von 2 cm; sie enthielt an ihren Enden zwei Platinelektroden, um das Verhalten im überlagerten Strom untersuchen zu können. Mit der Spule in Serie war der Schwingungskreis geschaltet, der aus einem Kondensator und einer Funkenstrecke bestand, die dem 50periodigen Transformator mit 10000 Volt parallel lag.

* P. N. Ghosh und B. D. Chatterjee, Nature **124**, 654, 1929.

Der Kondensator bestand aus neun 0,6 cm dicken und 25 × 8 cm² großen Glasplatten, die mit Stanniol belegt waren und in Transformatorenöl tauchten. Bei der zweiten Anordnung wurde eine außerhalb befindliche, in Stufen geteilte Induktionsspule von ungefähr 150 Windungen und 10 cm Durchmesser für die Unterhaltung der Schwingungen benutzt. Durch die Verwendung von Stufen ließen sich Wellenlänge und Potential leicht ändern; der Röhre wurde die Energie vermittels äußerer Elektroden mitgeteilt (Fig. 1 b).

In der dritten Anordnung wurden die Hochspannungszuführungen vom Transformator direkt angelegt. Mit einer einzigen Drahtwindung um die Röhre zeigte sich merkliches Glimmen, die Schwingung war von sehr hoher Frequenz und der größere Teil der Energie wurde von außerhalb der Röhre gestreut. Das Glimmen ließ sich dadurch verstärken, daß ungefähr 1 cm breite Streifen Stanniol um die Röhre gelegt wurden.

Die zweite Methode der Erregung mit Hilfe äußerer Elektroden wurde hauptsächlich zur Untersuchung der Schichtungen der Glimmentladung verwendet. Für spektrographische Untersuchungen wurde am einen Ende der Röhre eine Quarzplatte angebracht (Fig. 1 d). Fig. 1 c zeigt die Anordnung einer anderen Röhre, in der die inneren Elektroden weiter aus dem Wirkungsbereich der erregenden Felder entfernt waren und senkrecht zur Achse standen. Die Transformatorspannung wurde mit einem elektrostatischen Voltmeter gemessen. Der Strom durch die Röhre war nicht immer sehr gleichmäßig, wie sich mit einem Hochfrequenz-Thermogalvanometer feststellen ließ, das mit den Zuführungen zu den äußeren Elektroden in Serie geschaltet war. Zur Messung des Druckes war ein Mc Leod-Manometer an einer Seitenröhre in der Pumpenanordnung angebracht. Als Vorpumpe diente eine Cenco-Hyvac-Pumpe, vor der eine Quarzdiffusionspumpe lag. Der Stickstoff wurde durch langsames Erhitzen von Natriumnitrit und Ammoniumsulfat gewonnen und strömte zur Reinigung durch eine Reihe von Waschflaschen mit einer gesättigten Lösung von Kaliumbichromat in Schwefelsäure, Kalilauge und geschmolzenem Calciumchlorid. Für die Messungen mit Sauerstoff wurde Bombensauerstoff des Handels verwendet.

Das allgemeine Verhalten beim Glimmen schien bei den untersuchten Gasen dasselbe zu sein. Zuerst bei hohen Drucken setzten Büschel gerade unter den äußeren Elektroden an und verliefen nach der Mitte zu. Auch bei der Anordnung der Fig. 1 a waren Büschel zu erkennen, die von den Kanten der Platinelektroden ausgingen und in der Mitte verschwanden. An dem mit diesen Elektroden verbundenen Galvanometer G wurde ein

Beobachtungen.
Stickstoff. Transformatorspannung: 10000 Volt; Elektrodenabstand 5 cm.

Druck mm	Beschreibung			
	$\lambda = 2085$ m $i = 11{,}5$ mA	$\lambda = 670$ m $i = 16$ mA	$\lambda = 80$ m $i = 35$ mA	Dritte Erregungsart *
52	Büschel	Schwaches Glimmen	Glimmen	Schwaches Funken u. Glimmen
3	Bildung scharfer Scheiben an den Enden	Glimmen	Glimmen	Streng axiales, in der Mitte verbreitertes Glimmen
1,6	Doppelte Struktur der Endschichten; in der Mitte Streifung	Glimmen zusammengeschnürt, schwache und unstetige Streifung	Glimmen	Erscheinen feiner Streifung
0,80	Vier scheibenförmige Schichten	Breite mittlere Schicht mit diffusen Kanten	Kugelförmiges Glimmen in der Mitte	Ungefähr 12 breite Schichten, Fortbestehen des axialen Glimmens
0,55	Zwei scheibenförmige Schichten mit scharfem Dunkelraum in der Mitte	Desgleichen	Schwächer	Etwa neun klare, breite Schichten
0,40	Glimmen verschwindet	Glimmen schwächer und kugelförmig	—	Schichten breiter und diffus
0,15	Negatives Glimmlicht füllt den Raum	Weißliche axiale Linien	—	Lösen sich in große Kugeln auf
0,09	—	Zunahme des axialen Glimmens	Kugel wird diffuser	Kugeln trennen sich mit Dunkelraum dazwischen

Gleichstrom von ungefähr $3{,}4 \cdot 10^{-6}$ Amp. gemessen; dieser steigt, wenn die erregende Spule so weit nach einer Seite verschoben wird, bis sie eine innere Elektrode bedeckt. In Fig. 1 b wird die zweite Erregungsart benutzt, daneben zwei Hochfrequenzdrosselspulen in Serie mit dem Galvanometer. Auch hier wurde das Auftreten von Gleichstrom beobachtet, der

* Bei dieser Methode schien die Frequenz besonders hoch zu sein, da die Schwingungen durch direktes Anlegen der Potentialzuführungen an die Elektroden entstanden. Frequenz und Strom wurden nicht gemessen.

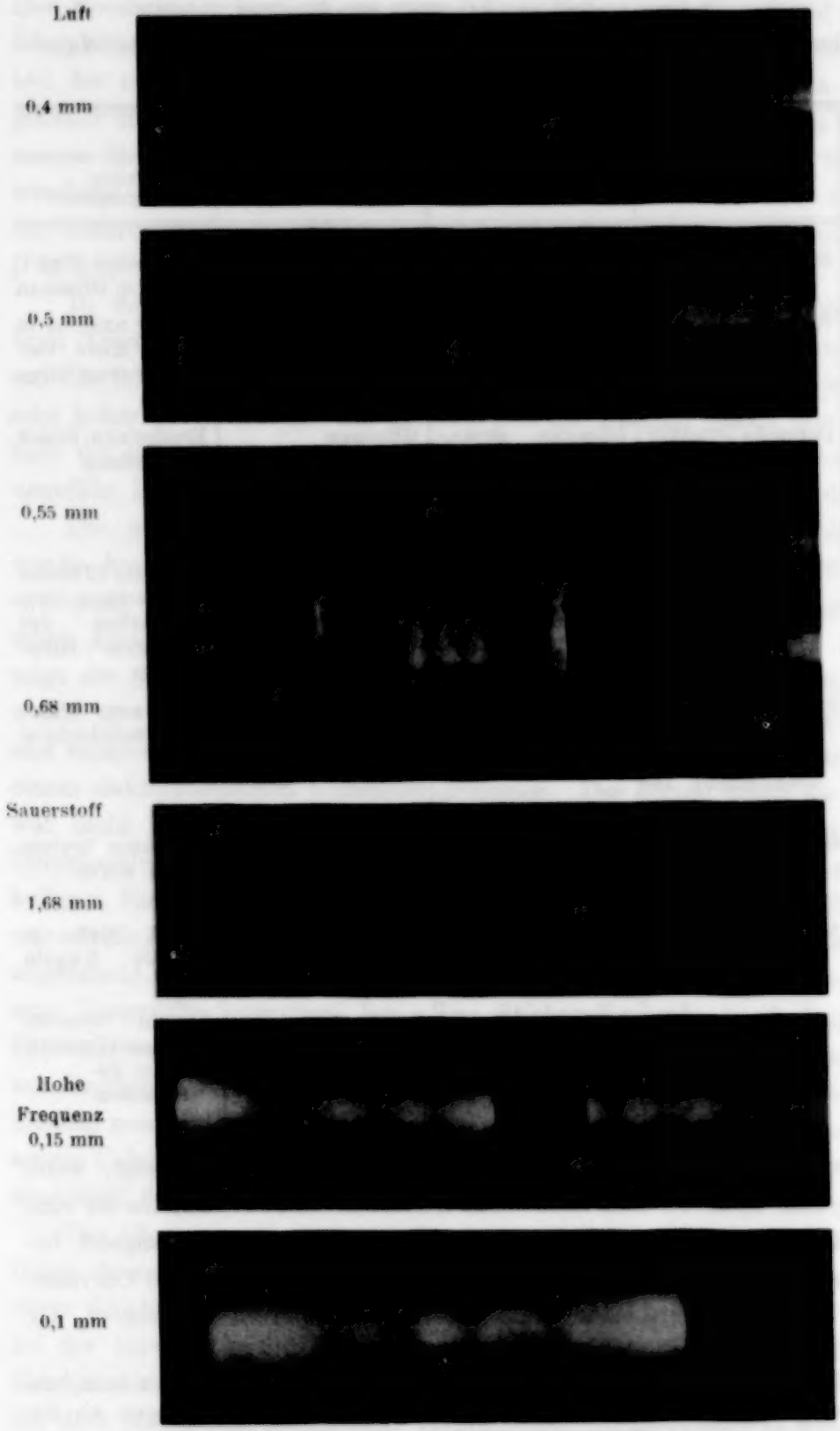

Luft
0,4 mm
0,5 mm
0,55 mm
0,68 mm
Sauerstoff
1,68 mm
Hohe
Frequenz
0,15 mm
0,1 mm

Fig. 2.

sich dadurch ein wenig steigern ließ, daß Gleichspannung von 0 bis 30 Volt angelegt wurde; legte man mehr an, so war keine Steigerung wahrnehmbar. Die Ionisation schien daher streng auf ein begrenztes Gebiet beschränkt zu sein.

Bei der Benutzung der in Fig. 1c wiedergegebenen Röhre zeigte sich ebenfalls ein ähnliches Verhalten beim senkrecht überlagerten Strom, obgleich sich an einer Erdleitung am entfernten Ende der Röhre ein Hochfrequenzstrom von nicht weniger als 100 mA nachweisen ließ.

Im letzteren Falle wurde eine gestreifte Entladung beobachtet; die Schichtstreifen rotierten um ihre Achse und erschienen sogar bis an die außen umgelegte Erdungselektrode. Später wurden längere Röhren mit Stopfen benutzt, um die Ausdehnung des Glimmlichts und die Verunreinigung mit Quecksilberdampf zu vermeiden.

Wie bei gewöhnlichen Entladungsröhren beginnt sich der Kathodendunkelraum auf beiden Seiten des mittleren Glimmlichts zu entwickeln. Mit abnehmendem Druck werden die Dunkelräume größer und konzentrieren das Glimmlicht in der Mitte in Zylinderform mit sehr klaren und scharfen flachen Kanten. Bei geeigneter Frequenz und passendem Druck spaltet sich dieser Zylinder in eine Reihe von Schichten auf. Mit $\lambda = 2085$ gaben Luft und Sauerstoff dieselbe Art der Streifung, wie sie in der gegebenen Tabelle für Stickstoff angegeben ist, bei fast denselben Drucken. Die Endschichten waren der Doppelstruktur ähnlich, die Hiedemann im Wasserstoff photographiert hat.

Etwa bei einem Druck von 0,6 mm wurden drei Schichten beobachtet, die in zwei übergingen, da die mittlere bei Verminderung des Druckes auf 0,50 mm verschwand. Schließlich fielen die beiden zusammen, um eine einzige breite Schicht zu bilden, die ihrerseits dünner und dünner wurde und schließlich bei einem Druck von etwa 0,4 mm verschwand. Bei noch tieferem Druck trennt sich das negative Glimmlicht in der Mitte in Kegelform und hinterläßt dort einen Dunkelraum. Mit $\lambda = 670$ m und tiefer scheinen die Schichtstreifungen in ein kugelförmiges Glimmen zu zerfließen. Bei höheren Drucken ließen sich keine deutlichen charakteristischen Merkmale außer einem kontinuierlichen Glimmen beobachten. Bei tieferen Drucken und höheren Frequenzen begannen Kugeln oder hantelförmige Gebilde aufzutreten. Einige Aufnahmen sollen die schicht- und kugelförmigen Streifungen zeigen (Fig. 2).

Diskussion: Es zeigt sich, daß für den Durchgang des Gleichstroms durch das Galvanometer im wesentlichen die von den inneren Elektroden e ausgehenden Büschel verantwortlich sind. Wenn sich an beiden Elektroden

kein Büschel zeigt, oder wenn von beiden Seiten eine gleiche Anzahl Enden im Büschel ausgeht, zeigt das Galvanometer den Strom Null. Richtung und Größe des Gleichstroms hängt von dem Überschuß der von einer Elektrode ausgehenden Enden über die der anderen ab.

Die Tabelle zeigt, daß die Streifungen und Dunkelräume, die außerdem vom Druck abhängen, ihr charakteristisches Aussehen mit der Frequenz auch bei konstantem Druck ändern. Der überlagerte Einfluß von Druck und Frequenz wird bei der dritten Anregungsmethode deutlich, wo die Schichtungen ihren ausgesprochenen Charakter wegen der hohen Frequenz verlieren. Obgleich die Schichtungen auch hier auftreten, sind sie viel feiner als in den übrigen Fällen, und die charakteristischen kugelförmigen Schichtungen treten bei viel höheren Drucken auf als im Falle niedriger Frequenzen. Das Auftreten eines trennenden Dunkelraumes zwischen den einzelnen Schichten, wie es Hiedemann beobachtet hat, ist das allgemeine Merkmal der Hochfrequenzschwingungen. Sie erscheinen sowohl in ungedämpften wie in gedämpften Schwingungen.

Mein bester Dank gebührt Herrn Prof. P. N. Ghosh für seine Hilfe und Anleitung im Laufe der Untersuchung.

Kalkutta, Applied Physics Laboratory, University College of Science, 92, Upper Circular Rd, 20. Februar 1930.

Erwiderung auf die „Bemerkung“ des Herrn K. Schaposchnikow*.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 29. April 1930.)

Es werden die Einwände zurückgewiesen, welche K. Schaposchnikow gegen einen früheren Artikel des Verfassers („Die Beziehung zwischen dem Gasdruck und der translatorischen Energie der Gasmoleküle“) erhoben hat.**

Ich verhalte mich der Theorie von K. Schaposchnikow gegenüber ablehnend nicht deshalb, weil ich in ihr innere Widersprüche entdeckt habe, sondern weil ich sie für überflüssig halte. L. de Broglie hat doch gezeigt, wie man bei Anwendung der Relativitätstheorie zur richtigen Größe des Strahlungsdruckes kommt. Also wozu ist es noch nötig, eine besondere Theorie aufzustellen, welche sich mit der Relativitätstheorie in Widerspruch befindet und den Lichtquanten eine beträchtliche rotatorische Energie zuschreibt?

Wenn ich die Anwendung der Formel

$$p = \tfrac{2}{3} E_{\text{transl}}$$

auf das Lichtquantengas für unzulässig erklärte, so meinte ich: unzulässig vom Standpunkt der Theorie von L. de Broglie aus.

Schaposchnikow ist nicht einverstanden mit meinen Worten: „Dies Resultat (nämlich, daß den Lichtquanten eine rotatorische Energie zugeschrieben wird, die der translatorischen gleich ist) rührt daher, weil die erwähnten Forscher beim Lichtquantengas die Formel $p = \frac{2}{3} E_{\text{transl}}$ anwenden ...“ Trotz des Einspruchs von Schaposchnikow muß ich diese Behauptung dennoch aufrechterhalten. Denn hätte man statt dieser Formel beim Lichtquantengas die Formel

$$p = \tfrac{1}{3} E_{\text{transl}}$$

---

* ZS. f. Phys. **59**, 725, 1930.
** Ebenda **58**, 443, 1929.

angewandt, so wäre man gar nicht auf den Gedanken gekommen, den Lichtquanten eine merkliche rotatorische Energie zuzuschreiben.

Schaposchnikow sagt: „Übrigens kann ich auf Grund einer elementaren Betrachtung zeigen, daß meine Ansichten eine richtige Größe für den Druck eines Lichtquantengases geben." Dies habe ich aber auch nie bezweifelt! Wenn man dem Lichtquantengas eine halb so große translatorische Energie zuschreibt, als dies „Gas" in Wirklichkeit (nach meiner Ansicht) besitzt, dafür aber bei der Berechnung des Druckes den Faktor $\frac{2}{3}$ statt $\frac{1}{3}$ benutzt, so wird selbstverständlich ein richtiges Resultat erzielt werden.

Geschehen, Beobachten und Messen im Formalismus der Wellenmechanik*.

Von **E. Madelung** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 5. Mai 1930.)

Die verschiedenen Einwicklungsmöglichkeiten der Lösung der Wellengleichung eines Problems werden interpretiert als Darstellung der bei verschiedenen Beobachtungsmethoden zu erwartenden Ergebnisse.

1. Gegeben sei ein abgeschlossenes, konservatives System, d. h. ein solches, dessen Hamiltonsche Funktion H die potentielle Energie als eine zeitunabhängige Funktion $V(x)$ der Koordinaten enthält.

Die Wellengleichung

$$\left(H - \varkappa \frac{\partial}{\partial t}\right) \psi = 0 \qquad \left(\varkappa = \frac{h}{2\pi i}\right)$$

bzw. ihre (normierte) Lösung $\psi = \psi(x, t)$ bestimmt dann nach der üblichen Auffassung die Möglichkeiten des Geschehens in diesem System. Um diese zu übersehen, entwickelt man ψ in einer Form

$$\psi = \sum_i f_i(t)\, g_i(x).$$

Wählt man nun die $g_i(x)$ als die normierten Eigenlösungen der Amplitudengleichung $(H - E_i)\, \varphi_i = 0$, dann lautet die Entwicklung:

$$\psi = \sum_i C_i \varphi_i e^{\frac{E_i}{\varkappa} t} \tag{1}$$

mit willkürlichen Konstanten C_i.

Wählt man aber die $g_i(x)$ als die Eigenlösungen einer Amplitudengleichung $(H' - E_i')\, \varphi_i' = 0$, wo in der Hamiltonschen Funktion H' eine andere potentielle Energie $U(x)$ steht, dann werden in der Entwicklung:

$$\psi = \sum_i c_i(t)\, \varphi_i' e^{\frac{E_i'}{\varkappa} t} \tag{2}$$

die $c_i(t)$ Funktionen der Zeit.

---

* Ich bin mir bewußt, mit den folgenden Ausführungen manchen Kollegen nichts Neues zu sagen. Die meisten Gedanken sind mehr oder weniger deutlich z. B. in den Arbeiten von Born, Dirac u. a. schon ausgesprochen. Da mir aber die Auskristallisierung dieser Ideen von Nutzen war, hoffe ich das gleiche auch für andere. Wieweit sie neu sind, ist mir trotz eingehenden Literaturstudiums nicht ganz klar, da man ja vom Lesen fremder Arbeiten nicht das zu behalten pflegt, was man liest, als vielmehr das, was man selbst beim Lesen denkt.

Es ist dann

$$c_i(t) = \sum_k C_k \alpha_{ik} e^{\frac{(E_k - E_i')}{\varkappa} t}, \tag{3}$$

wo

$$\alpha_{ik} = \int \varphi_k \bar{\varphi}_i' d\tau,$$

sowie

$$\frac{d}{dt} c_i(t) = \frac{1}{\varkappa} \sum_k C_k \varepsilon_{ik} e^{\frac{(E_k' - E_i')}{\varkappa} t}, \tag{4}$$

wo

$$\varepsilon_{ik} = \int (U - V) \bar{\varphi}_i' \varphi_k' d\tau.$$

Die Entwicklung (1) ist ein Spezialfall von (2) für $U = V$. Die Herstellung von (1) aus (2) durch Transformation ist das bekannte Hauptachsenproblem der matrizenmäßigen Darstellung.

2. Die begriffliche Deutung des obigen Formalismus knüpft zunächst an die Formel (1) an. Sie lautet: Das System kann sich in einem der durch den Index i unterschiedenen Zustände der Energie E_i (und jeweils nur in einem derselben) befinden. Die Funktionen φ_i haben dabei eine Bedeutung für die spezielle geometrische Konfiguration (s. unten). Die Zusammenfassung der verschiedenen partikulären Lösungen: $\psi_i = \varphi_i e^{\frac{E_i}{\varkappa} t}$ mit willkürlichen Koeffizienten wird als eine formale aufgefaßt. Sie repräsentiert etwa eine virtuelle Gesamtheit von Systemen.

Ohne hierauf zunächst einzugehen, sieht man, daß die Zeitabhängigkeit einer einzelnen Lösung nur durch den Faktor $e^{\frac{E_i}{\varkappa} t}$ in Form einer reinen Periodizität hoher (aber bekanntlich nicht eindeutig definierbarer) Frequenz in Erscheinung tritt. Man hat also den Eindruck, als ob man auf Grund der Lösung überhaupt nicht von einem „Geschehen" in dem System, sondern eben nur von seinem „Zustand" sprechen könne.

Anders liegt die Sache, wenn man die Form (2) ins Auge faßt. Hier enthalten die Teillösungen die zeitabhängigen Funktionen $c_i(t)$. Dafür ist aber die Form von der Wahl der Funktion $U(x)$ abhängig, die zunächst gar nichts mit dem gegebenen System zu tun hat. Man sieht also nicht, inwiefern man diese Zeitabhängigkeit als Ausdruck eines Geschehens auffassen darf.

3. Es ist schon mehrfach ausgesprochen worden, daß die Lösungen der Wellengleichung uns nicht eigentlich sagen, was geschieht, sondern vielmehr das, was wir beobachten können. Nun kann man das, was in einem abgeschlossenen System geschieht, gar nicht beobachten, ohne seine

Abgeschlossenheit zu stören. Man kann das z. B. so machen, daß man einen zur Registrierung des Zustandes geeigneten Apparat in das System einführt. Auf alle Fälle muß bei der Beobachtung die Hamiltonsche Funktion eine andere sein als beim „freien" Zustand.

Wir identifizieren jetzt unsere obige Funktion $U(x)$ mit dieser geänderten potentiellen Energie im Beobachtungszustand. Dann stellt sich ein Experiment im einfachsten Falle wie folgt dar:

1. Wir „konstatieren" (Feld U), daß das System sich im Zustand $\psi_1 = \varphi_1' e^{\frac{E_1'}{\varkappa} t}$ befindet. Es hat also die Energie E_1'. Mehr ist nicht zu sagen.

2. Zur Zeit t_1 überlassen wir das System sich selbst (Feld V). Wir brauchen jetzt eine Lösung der Form (1) oder (2) der mit V geltenden Wellengleichung, und zwar eine solche, die sich an das bisherige ψ_1 stetig anschließt. Für diesen Anschluß ist Form (2) unmittelbar verwendbar. Wir müssen die Gleichungen (4) mit den Anfangsbedingungen $c_1 = 1$, $c_2 = c_3 = \cdots = 0$ lösen und die gefundenen $c_i(t)$ in (2) einsetzen.

3. Zur Zeit t_2 gehen wir wieder zur „Beobachtung" über (Feld U). Die Größen c_i werden konstant.

Das, was man nunmehr konstatiert, ist, daß man das System bei der zweiten Beobachtung im allgemeinen nicht wieder im Anfangszustand ψ_1 vorfindet, sondern in einem anderen, $\psi_i = \varphi_i' e^{\frac{E_i'}{\varkappa} t}$. Die Quadrate $|c_i(t_2)|^2$ stellen dabei die Wahrscheinlichkeiten für die Auffindung des i-ten Zustandes dar.

4. Vergleichen wir mit dieser wellenmechanischen Betrachtungsweise die klassische Methode zur Beurteilung bzw. Beschreibung eines Geschehens. Hier verstehen wir darunter die Erscheinung, daß die Maßzahl einer irgendwelchen Qualität des Systems sich im Laufe der Zeit ändert. Für die Gewinnung der Maßzahl ist eine Meßvorschrift vorgegeben. Es ist wesentlich und für die physikalische Methode charakteristisch, daß die Meßvorschrift die Qualität eindeutig bezeichnet, ja mehr als das, daß die Meßvorschrift die einzige wirkliche Definition der Qualität ist. Soviel Meßvorschriften angebbar sind, soviel Qualitäten hat das System und soviel Maßzahlen sind zu seiner vollständigen physikalischen Beschreibung und der seines Geschehens nötig.

Sind uns die „Gesetze der Physik" bekannt, so heißt das, daß die experimentelle Feststellung einer beschränkten Anzahl von Maßzahlen durch mathematische Rechnung uns die übrigen zu finden gestattet.

Suchen wir hierzu die wellenmechanische Analogie, so erscheint die Meßvorschrift repräsentiert durch das Feld $U(x)$. Dieses bestimmt dann auch die zu messende Qualität. Als Maßzahlen erscheint das System der $|c_i|^2$, d. h. genauer, bei einer einzelnen Messung ein einzelnes i, bei wiederholter Messung die zu i gehörige Häufigkeitsfunktion $|c_i|^2$, und zwar für jedes U, d. h. für jede Qualität eine andere. Wir haben daher im Prinzip dieselben Verhältnisse wie in der klassischen Betrachtungsweise, nur mit Hinzufügung der statischen Erweiterung.

Die Tatsache, daß man durch mathematische Rechnung (Transformation) von den c_i für eine gewisses U zu denen für ein anderes gelangt, bedeutet, daß uns die Gesetze der Mechanik eben durch die Wellengleichung bekannt sind.

5. Kann man nun diesen Übergang von einem anfänglichen $c_1(t_1)$ zu den $c_i(t_2)$ als ein „Geschehen im abgeschlossenen, freien System" bezeichnen? Man kann es, insofern dieser Übergang von der Größe der Zeit $t_2 - t_1$ abhängt und, wenn diese Zeit verschwindend klein wird, auch die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs gegen Null konvergiert. Die Funktion U bestimmt, von welchem Standpunkt aus das Geschehen betrachtet wird. Natürlich finden wir im allgemeinen aber das System bei der zweiten Beobachtung mit anderer Energie vor als bei der ersten, obgleich in ihm als abgeschlossenes System die Energie konstant sein muß. Dies Beobachtungsergebnis, d. h. diese Energieänderung darf also nicht als Geschehen im isolierten System interpretiert werden, sondern ist eine bei der Untersuchung unvermeidliche Störung.

Eine Grundvoraussetzung für die obigen Betrachtungen ist, daß es prinzipiell möglich sei, im Beobachtungszustand festzustellen, in welchem Quantenzustand i sich das System befindet, bzw. bei wiederholter Beobachtung die Verteilungsfunktion $|c_i|^2$. Eine solche Feststellung heißt dann eine „Messung". Auf eine eingehendere Diskussion dieser Behauptung kann ich zurzeit nicht eingehen.

6. Es ist interessant von unserem Standpunkt aus, zwei spezielle Beispiele zu betrachten.

Gegeben seien zwei gekoppelte Teilsysteme, d. h. die Hamiltonsche Funktion habe die Form: $H = T + V = T + V_1(x_1) + V_2(x_2) + W(x_1 x_2)$. Wir wollen jetzt mit der Funktion $U = V_1(x_1) + V_2(x_2)$ beobachten. Das bedeutet: Bei der Beobachtung werden die beiden Teilsysteme entkoppelt, d. h. isoliert und ihre Zustände einzeln festgestellt. Auf diese Weise werden Aussagen über die Teilsysteme erst möglich. Jetzt ist Formel (4) anwendbar mit $U - V = -W$. Bei Gleichheit der Teilsysteme werden

entsprechende E' einander gleich. Wir erhalten dann die bekannte Resonanzpendelung. Sie wird durch das Beobachtungsverfahren (Feld U) zu einer beobachtbaren Erscheinung.

Eine nur äußerlich verschiedene Methode hat man anzuwenden, wenn man sich für die räumliche (geometrische) Seite eines Geschehens interessiert. Im einfachsten Falle machen wir das Folgende:

Wir zerlegen $\psi(x, t)$ in:

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2.$$

Die Funktionen ψ_1 und ψ_2 seien definiert durch $c_1 \psi_1 = \psi$ für x innerhalb eines Teilraumes I und $= 0$ außerhalb desselben (Teilraum II).

Für ψ_2 gilt dasselbe mit Vertauschung von I und II. ψ_1 und ψ_2 sind zueinander orthogonal. Sie seien normiert, so daß c_1 und c_2 definiert sind.

Dann bedeuten $|c_1|^2$ und $|c_2|^2$ die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß man bei einer Beobachtung das System im Teilraum I oder II vorfindet. Das stimmt mit unseren obigen Betrachtungen überein, denn ψ_1 und ψ_2 sind die Lösungen für eine Beobachtungsfunktion U, die so konstruiert ist, daß durch sie der Gesamtraum in zwei getrennte Teilräume geteilt wird, indem eine scharfe, unendlich hohe „Potentialschwelle" errichtet wird. Das Charakteristische ist auch hier wieder die Isolierung der Teile durch eine geeignete Beobachtungsfunktion, die Teilaussagen ermöglicht.

Eine weitergehende, im Grenzfall infinitesimale Aufteilung des Raumes ist ohne weiteres durchführbar und liefert die bekannte Bedeutung von $|\psi|^2$ als einer Wahrscheinlichkeitsdichte.

Der Fall der Austauschresonanzpendelung ist ähnlich wie oben zu interpretieren.

Über den inneren Photoeffekt in kristallinen Halbleitern.

Von **I. Runge** und **R. Sewig** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1930.)

Auf Grund der bestehenden Annahmen über das Zustandekommen des photoelektrischen Sekundärstromes werden Differentialgleichungen für den zeitlichen Stromverlauf abgeleitet, deren Lösungen sowohl den Stromanstieg bei plötzlich einsetzender konstanter Belichtung, wie auch die Stromkurvenform für intermittierende Belichtung verschiedener Frequenz in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen an Thalliumzellen wiedergeben.

Die lichtelektrischen Ströme in kristallinen Halbleitern folgen bekanntlich nicht trägheitslos den Belichtungsänderungen, sondern erreichen asymptotisch einen von den verschiedensten Bedingungen (Intensität, Farbe, Schichtdicke) abhängenden Endwert. Die hieraus entstehende, für technische Zwecke hinderliche Frequenzabhängigkeit war Anlaß zur genaueren Untersuchung der von der Zeit abhängigen lichtelektrischen Eigenschaften von Thalliumzellen, über die der eine von uns an anderer Stelle berichtet hat*. Da die Ergebnisse die Möglichkeit einer relativ einfachen rechnerischen Erfassung zu bieten schienen, haben wir versucht, sie auf die Vorstellungen über den inneren lichtelektrischen Effekt in kristallinen Halbleitern, wie sie bei Gudden** berichtet werden, anzuwenden.

Die bei den Thalliumzellen beobachteten Ströme sind im Sinne der Definition von Gudden und Pohl lichtelektrische Sekundärströme. Die Herausschälung des Primärstromes ist, obwohl sie nicht ganz hoffnungslos erscheint, nicht versucht worden. Trotzdem legen wir den folgenden Überlegungen die Annahme eines nicht beobachteten, um Größenordnungen kleineren Primärstromes zugrunde, der die von Gudden und Pohl geforderten Eigenschaften haben soll: strenge Proportionalität mit der absorbierten Lichtenergie, Trägheitslosigkeit und einen vom angelegten Potential abhängigen Sättigungswert.

Der Primärstrom wird also durch die Gesamtheit der lichtelektrisch abgelösten Elektronen gebildet, die sich unter dem Einfluß des Feldes ein Stück verschieben und an den Korngrenzen aufgehalten werden. Durch die Verschiebung der Elektronen entsteht eine Gitterstörung, die sich als

---

* R. Sewig, ZS. f. techn. Phys. (im Erscheinen).

** B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. S. 142 ff. Berlin 1928.

Widerstandsabnahme äußert. Die Gitterstörungen bilden sich im Verlauf einer durch Wahrscheinlichkeit geregelten Zeit wieder zurück. Die Zahl der momentan vorhandenen Gitterstörungen ist daher bestimmt durch die von der Belichtung (Primärstrom) abhängige Anzahl der pro Zeiteinheit neugebildeten und die der vorhandenen Gesamtzahl proportionale Anzahl der pro Zeiteinheit zurückgebildeten Störungsstellen. Dies gibt bei konstanter Belichtung eine Exponentialfunktion für die Zahl y der vorhandenen Störungsstellen. Denn ist die Zahl der neugebildeten Stellen gleich p, die Zahl der abgebauten gleich ky, so gilt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= p - ky \\ \text{oder} \qquad y &= \frac{p}{k}(1 - e^{-kt}) \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Hierbei wurde nicht berücksichtigt, daß die Dunkelleitfähigkeit der Zelle nicht gleich Null ist, sondern einen endlichen Wert hat. Ohne zunächst über die Natur dieser Dunkelleitfähigkeit Bestimmtes anzunehmen, machen wir dafür eine zeitlich unveränderliche Zahl y_0 von Störungsstellen verantwortlich, die nicht von der Belichtung, aber von der angelegten Spannung abhängt, erhalten also:

$$y = y_0 + \frac{p}{k}(1 - e^{-kt}). \tag{2}$$

Ist nun die Leitfähigkeit der Zahl der Störungsstellen proportional, so ergibt sich für den Strom die Gleichung

$$i = i_0 + i_b(1 - e^{-kt}), \tag{3}$$

wo i_0 den Dunkelstrom, i_b die der Belichtung b entsprechende Stromzunahme bedeutet; i_0 hängt dabei, wie a. a. O. näher beschrieben, von der Spannung V, besser vielleicht von der Stromdichte ab. Bei der Kompliziertheit des Vorganges erscheint es natürlich aussichtslos, die Größen i_0 und i_b, sowie die Größe k auf Atom- oder Strukturkonstanten zurückzuführen. Jedoch ergibt der Vergleich der Formel (3) mit oszillographierten Kurven des Stromanstiegs in Thalliumzellen bei plötzlich einsetzender Belichtung die Möglichkeit, die Werte der Konstanten k ziemlich genau zu bestimmen, wie Fig. 1 zeigt. Für k ergibt sich im Mittel aus mehreren Kurven 470 sec^{-1}.

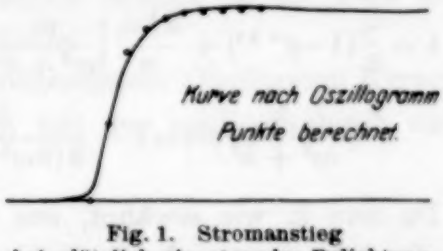


Fig. 1. Stromanstieg bei plötzlich einsetzender Belichtung.

Für i_0 und i_b lassen sich keine allgemeingültigen Werte angeben, da sich die individuellen Zellen sehr verschieden verhalten.

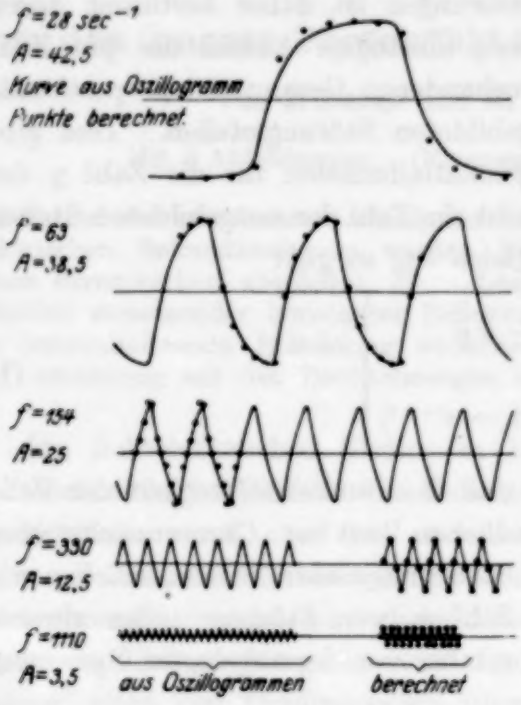


Fig. 2.
Stromkurven bei intermittierender Belichtung.

Die Differentialgleichung (1) läßt sich nun auch zur Behandlung periodisch wechselnder Belichtungen verwenden. Es braucht dazu nur p der variablen Lichtintensität proportional gesetzt zu werden. Wenn die Belichtung durch die Funktion $b \cos \omega t$ dargestellt wird, so gilt für den lichtabhängigen Stromanteil i die Differentialgleichung

$$\frac{di}{dt} + ki = k i_b \cos \omega t,$$

deren Lösung

$$i = \frac{k i_b}{\sqrt{\omega^2 + k^2}} \sin (\omega t + \delta)$$

ist, wo $\operatorname{tg} \delta = k/\omega$. Wird eine in gleichmäßigem Wechsel ein- und aussetzende konstante Belichtung angenommen, so läßt sich diese nach Fourier als eine Summe von Cosinusgliedern darstellen, und zwar ist sie, wenn b der konstante Wert ist,

$$\frac{b}{2} + \frac{2b}{\pi}\left[\cos \omega t - \frac{1}{3}\cos 3\omega t + \frac{1}{5}\cos \omega t - \cdots\right]$$

Entsprechend erhält man für i eine Summe von Sinus- und Cosinusgliedern und einer Exponentialfunktion.

$$i = \frac{i_b}{2}(1 - e^{-kt}) + \frac{2 k i_b}{\pi}\left\{\frac{\omega}{\omega^2 + k^2}\sin \omega t - \frac{\omega}{9\omega^2 + k^2}\sin 3\omega t + \frac{\omega \sin 5\omega t}{25\omega^2 + k^2} - \cdots\right.$$
$$\left. + \frac{k}{\omega^2 + k^2}\cos \omega t - \frac{k}{3(9\omega^2 + k^2)}\cos 3\omega t + \frac{k \cos 5\omega t}{5(25\omega^2 + k^2)} - \cdots\right\}$$

Da nun k, wie erwähnt, aus dem Oszillogramm des Stromanstiegs bei plötzlich einsetzender konstanter Belichtung entnommen werden konnte, läßt sich nach dieser Formel für jede Frequenz der Verlauf der Stromkurve berechnen. Die Fig. 2 gibt für eine Anzahl Frequenzen die oszillographisch aufgenommenen Stromkurven als ausgezogene Kurven und die

berechneten Momentanwerte als durch kleine Kreise bezeichnete Punkte. Trägt man die aus den Kurven entnommenen Scheitelwerte über der Frequenz auf, so ergeben sich für die berechneten Werte und die Oszillogramme die Kurven *a* bzw. *b* der Fig. 3. Daß bei den hohen Frequenzen

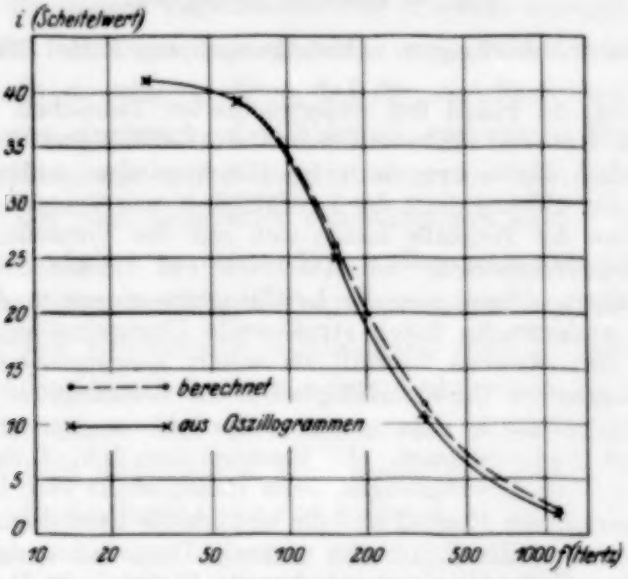


Fig. 3. Frequenzabhängigkeit der Scheitelwerte.

die Oszillogrammamplituden etwas unter den berechneten Werten zurückbleiben, läßt sich mit der Trägheit der Oszillographenschleife erklären.

Zusammenfassung.

1. Der an Thalliumzellen gemessene Photostrom ist ein Sekundärstrom im Sinne von Gudden.

2. Jedes primär durch die Belichtung ausgelöste Elektron bewirkt eine Gitterstörung, die sich nach einer durch Wahrscheinlichkeit geregelten Zeit zurückbildet.

3. Die Leitfähigkeit der photoelektrischen Schicht ist der Zahl der vorhandenen Gitterstörungsstellen proportional.

4. Die auf Grund dieser Annahmen mathematisch abgeleiteten Kurven des zeitlichen Stromverlaufs stimmen gut mit den oszillographisch aufgenommenen überein.

Ist die elektrische Leitfähigkeit durch die Unregelmäßigkeiten des Kristallbaues beeinflußt?

Von **A. Joffe** in Leningrad.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Mai 1930.)

Es wird versucht, an Hand der experimentellen Tatsachen zu entscheiden, ob, wie es von A. Smekal oft betont wurde, die Leitfähigkeit der dielektrischen Kristalle wesentlich durch Irregularitäten (Lockerstellen) bedingt ist. Die Erfahrungen über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Temperatur, Feldstärke, Zeit, Dimensionen der Kristalle lassen sich mit der Vorstellung, wonach der Strom bei Zimmertemperatur hauptsächlich auf Lockergebiete beschränkt ist, nicht vereinigen. Versuche, die Leitfähigkeit einerseits durch chemische Beimengungen, andererseits durch strukturelle Unregelmäßigkeiten zu beeinflussen, zeigen den ersteren Einfluß als scharf ausgesprochen, während die stärksten physikalischen Unregelmäßigkeiten die Leitfähigkeit nur unmerklich beeinflußten. Es spricht in dem gesamten Beobachtungsmaterial nichts gegen die Leitung durch die Gitterionen. Wir kommen zum Schluß, daß die unzweifelhaft oft vorhandenen Abweichungen eines Realkristalls vom ideellen Kristallgitter keinen merklichen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit haben. Für die letztere kommt praktisch nur die normale Dissoziation des Kristallgitters und ihre Veränderung durch fremde Einflüsse in Betracht.

Die Entdeckung von Laue und darauf folgende vielseitige Anwendung der Röntgenanalyse hat dazu geführt, an Stelle des realen festen Körpers ein ideales mathematisches Gitter zu betrachten. Nun zeigten schon die ersten Versuche von Bragg, daß ein Einkristall, wie man ihn meistens in der Natur vorfindet, eher als ein mosaikartiges Gebilde von wenig gegeneinander verschobenen Teilen angesehen werden darf. Die Unregelmäßigkeiten des Wachstumsvorganges oder die hohen Drucke, denen der Kristall ausgesetzt gewesen ist, verändern das Gitter so, daß eine völlige Regelmäßigkeit manchmal nur auf Schichten von einigen tausend Atomabständen zu beobachten ist. Nach der Ausbildung der Methoden zur Züchtung von Metalleinkristallen wurde insbesondere von Hausser die feine Mosaikstruktur deutlich gemacht. Ich will noch die interessanten Färbungsversuche von Przibram nennen, die in einer besonders deutlichen Form die Wirkung der durch plastische Deformation entstehenden Gleitflächen und Unregelmäßigkeiten zeigen. Die Existenz solcher Gleitflächen habe ich vor etwa 10 Jahren durch Röntgenbilder nachgewiesen* und ihre Eigenschaften und Wirkungen näher untersucht**.

---

* Phil. Mag. **43**, 204, 1922.

** ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924.

Diese Unvollkommenheiten hat nun in den letzten Jahren A. Smekal versucht, für verschiedene physikalische Eigenschaften der Kristalle verantwortlich zu machen. Es ist klar, daß die Existenz der Unregelmäßigkeiten im Kristallbau noch nichts über die Größenordnung ihrer Einwirkung auf die eine oder die andere Eigenschaft des Kristalls aussagt. Smekal hat aus einem recht umfangreichen Material eine Reihe von Beobachtungen zusammengestellt, die zeigen sollten, daß die „empfindlichen" Eigenschaften der Kristalle, wie elektrische Leitfähigkeit, elektrische Festigkeit, mechanische Elastizitätsgrenze und Festigkeit in erster Linie den Abweichungen eines Realkristalls vom Idealgitter zuzuschreiben sind. Das Bild scheint logisch nicht unmöglich zu sein. Wir wollen nun untersuchen, inwiefern es zur Erklärung der wirklichen Vorgänge in Realkristallen, insbesondere zur Erklärung der elektrischen Leitfähigkeit herangezogen werden kann. Die zahlreichen Veröffentlichungen widersprechen sich in mehreren Punkten und sind nicht immer klar formuliert. Ich werde aber wahrscheinlich nicht weit von dem allgemeinen Sinn dieser Publikationen sein, wenn ich das Bild, das die Lockertheorie vor Augen hat, wie folgt formuliere:

Wir nehmen an den Grenzen der regelmäßig gebauten Gitterteile Lockergebiete mit gestörter Struktur an, die bei äußerster Übertreibung als Löcher im Kristallbau zu denken sind. An diesen gestörten Lockerstellen wird die Dissoziation erleichtert, weil die Abtrennungsarbeit hier kleiner ist als für die normalen Gitterionen. Wären die Lockerstellen tatsächlich Löcher mit freien Oberflächen, so könnte die Ablösearbeit auf ungefähr die Hälfte des Gitterwertes sinken. Auch die Beweglichkeit könnte in diesen Lockergebieten viel größer sein als im ungestörten Gitter. Es sind nach dieser Vorstellung zwei Arten des Ionentransports in einem Realkristall zu unterscheiden: bei tieferen Temperaturen reicht die Wärmeenergie noch nicht aus, die normalen Ionen des Kristallgitters in nennenswerter Zahl aus dem Gitterverband zu befreien. Als frei bewegliche Ionen kommen fast ausschließlich die Ionen der Lockergebiete (Lockerionen) in Betracht. Der Strom besteht in einer Verschiebung der Lockerionen innerhalb der entsprechenden Lockergebiete. Es ist kein eigentlicher Ionentransport durch den Kristall vorhanden. Erst bei hohen Temperaturen beginnen auch die weit an Zahl überwiegenden Gitterionen an der Leitung teilzunehmen. Bei genügend hohen Temperaturen treten die Lockerionen ganz zurück. Wir haben es nun mit einer zweiten Art der Leitfähigkeit zu tun, die früher von verschiedenen Autoren, unter anderen auch von mir, als „die" Leitfähigkeit betrachtet wurde.

Als Stütze für eine solche Vorstellung führt Smekal folgende Gründe auf, die er für experimentell begründet hält:

1. Berechnet man die Abtrennungsarbeit der an der Leitung teilnehmenden Ionen aus dem Temperaturkoeffizienten B der Leitfähigkeit σ nach der bekannten Formel

$$\sigma = A e^{-\frac{B}{T}}, \tag{1}$$

so ist diese Arbeit etwa zehnmal kleiner als die Gitterenergie eines Ions.

2. Der Temperaturgang der Leitfähigkeit ist für die meisten dielektrischen Kristalle so geartet, daß man ihn aus zwei Teilen zusammensetzen darf: aus einem Lockerionenstrom mit kleinerem Temperaturkoeffizienten bei tieferen Temperaturen und einem zweiten mit höherem Temperaturkoeffizienten (und größerer Ablösearbeit), der bei hohen Temperaturen überwiegt. Die Leitfähigkeit σ als Funktion der Temperatur T kann allgemein durch eine zweigliedrige Formel dargestellt werden:

$$\sigma = A_1 e^{-\frac{B_1}{T}} + A e^{-\frac{B_2}{T}}, \tag{2}$$

wobei A_1, das die Zahl der Lockerionen bestimmt, sehr klein gegenüber A_2 und die Abtrennungsarbeit B_1 der Lockerionen etwa halb so groß wie B_2 ist.

3. Bei tiefen Temperaturen und konstanter Potentialdifferenz nimmt der Strom mit der Zeit dauernd bis auf Null ab. Bei Kurzschluß fließt dieselbe Elektrizitätsmenge wieder zurück, so daß ein eigentlicher Elektrizitätstransport durch den Kristall gar nicht vorhanden ist. Der ganze Vorgang könnte aufgefaßt werden als eine Verschiebung der Ladungen innerhalb der Lockergebiete; innerhalb des Gebiets wird ein lokales entgegengesetztes Feld erzeugt, welches schließlich den Strom abstellt. Eine Raumladung in der Nähe der Elektroden, wie ich sie beobachtet habe, tritt nicht ein, bzw. ist nur der Anwesenheit von chemischen Beimengungen zuzuschreiben. Dementsprechend ist als Maß der Leitfähigkeit nicht der Anfangsstrom (wie ich das getan habe), sondern der Reststrom anzusehen, der einen regulären Gitterstrom bei unveränderter Feldstärke darstellt.

4. Die Eigenschaften des Reststromes werden nach dieser Auffassung auf die Leitfähigkeit übertragen. Diese „Leitfähigkeit" soll im Widerspruch zum Ohmschen Gesetz mit der Feldstärke exponentiell oder noch rascher zunehmen (Quittner). Die Größe dieser „Leitfähigkeit" hängt nicht von chemischen, sondern von mechanischen Unregelmäßigkeiten ab (Gingold). Bei plastischer Deformation wächst diese „Leitfähigkeit" sprunghaft an und fällt dann unter den Anfangswert zurück (Gyulai).

Inwiefern diese Behauptungen berechtigt sind und inwiefern sie die Auffassung von der ausschlaggebenden Bedeutung der Lockergebiete stützen, wollen wir aus den nachfolgenden Betrachtungen, die auch andere Erfahrungen hinzuzieht, sehen. Ich möchte vorwegnehmen, daß wir zu einer negativen Antwort gelangen. Die Erwartung, bei näherer Analyse das Bild auch nur teilweise in einzelnen Fällen zutreffend zu finden, wurde nicht erfüllt. Gelegentlich sind einige noch nicht veröffentlichte Versuche von mir und meinen Mitarbeitern herangezogen.

I. Die Abtrennungsarbeit der Ionen. Die Energie U pro Ion gerechnet, die aufzuwenden wäre, um das gesamte Kristallgitter in einzelne unabhängige Ionen auseinanderzuziehen, ist aus der Bornschen Gittertheorie bekannt und experimentell gut bestätigt. Für Steinsalzionen beträgt sie ungefähr $U = 1{,}4 \cdot 10^{-11}$ Erg. Will man dagegen die Dissoziationsarbeit der an der Leitung teilnehmenden Ionen berechnen, so benutzt man die Formel der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit, die für nicht zu hohe Temperaturen ($t < 500^0$ C) in der üblichen Form geschrieben werden kann:

$$\sigma = A e^{-\frac{B}{T}}.$$

Nach dem Vorbild der Theorie der flüssigen Elektrolyte könnte die Leitfähigkeit als ein Produkt aus der Zahl der freien Ionen (Dissoziationsgrad) und der Beweglichkeit aufgefaßt werden; beide Größen sind voraussichtlich temperaturabhängig. Im Falle des Quarzes gelang es mir, die beiden Faktoren experimentell zu trennen; in anderen Fällen ist man auf indirekte Betrachtungen angewiesen. Hevesy nimmt für Steinsalz an, daß alle Gitterionen an der Leitung beteiligt sind. Hält man an der Trennung von Dissoziationsgrad und Beweglichkeit fest, so würde der Temperaturgang der Beweglichkeit allein zuzuschreiben sein. Die Dissoziationsarbeit würde dann sehr klein ausfallen. Hevesy betrachtet den gesamten Leitungsvorgang als einen Platzwechselvorgang im Kristallgitter, der durch eine Konstante B gegeben ist: B gibt dann die Abtrennungsarbeit direkt an. Ich würde vorziehen, zu sagen, daß der Dissoziationsgrad mit der Beweglichkeit eng verknüpft ist. Etwa so, daß sie einander proportional bleiben. Bei dieser letzteren Annahme ist die Anzahl der freien Ionen n durch den Ausdruck

$$n = N e^{-\frac{B}{2T}}$$

gegeben, wo N die Gesamtzahl der betreffenden Ionen bedeutet. Die höchste Grenze der Dissoziationsarbeit bekommen wir bei der stillschweigend

von Smekal gemachten Annahme, daß der Temperaturgang der Leitfähigkeit allein durch Dissoziation bedingt ist, somit die Beweglichkeit von der Temperatur unabhängig bleibt. Nimmt man aber an, daß auch die Beweglichkeit mit der Temperatur steigt, so haben wir für die Abtrennungsarbeit u: $u < B$; für Steinsalz speziell $u < 1{,}4 \cdot 10^{-12}$ Erg. Überträgt man die am Quarz gewonnenen Resultate auf Steinsalz, so findet man:

$$u < \frac{B}{2}, \quad \text{etwa} \quad u \lesssim 0{,}5 \cdot 10^{-12}.$$

Vergleicht man die Dissoziationsarbeit u mit der Gitterenergie U, so findet man:

$$\frac{U}{u} > 20.$$

Die Tatsache, daß u so viel kleiner als U ist, spricht noch gar nicht gegen die Möglichkeit, die Leitung durch eine Dissoziation der normalen Gitterionen zu erklären. Es ist ja klar, daß die Arbeit u, die notwendig ist, um ein Ion aus seiner Gleichgewichtslage im Gitter (aus der Lage der minimalen Energie) in eine zufällige „amorphe" Stellung zu bringen, sehr viel kleiner sein muß als die Arbeit U, die beim Auseinanderziehen des Gitters zu leisten wäre. Ob sie aber genau 10 oder 20mal kleiner ist, das ließ sich leider nicht berechnen. Sowohl die Versuche von Braunback wie die von G. Grünberg scheiterten an der Unbestimmtheit des Abstoßungsgesetzes der Ionen. Obwohl die von beiden berechneten Werte die richtige Größenordnung von u lieferten, sind sie wenig beweisend.

In Ermangelung einer unmittelbaren Rechnung auf Grund der Gittertheorie wollen wir noch versuchen, die Größenordnung von u aus verschiedenen Eigenschaften der Kristalle abzuschätzen, ohne diesen Schätzungen viel Wert beizumessen. Die Schmelzwärme liefert einen Anhaltspunkt. Nimmt man an, daß die Dissoziationsarbeit von der Temperatur unabhängig ist (was der Leitfähigkeitsformel ja zugrunde liegt) und noch beim Schmelzpunkt denselben Wert behält, so hat man im Schmelzen einen Vorgang, wo eine Gitterstellung der Ionen in eine amorphe umgewandelt wird, allerdings unter Vergrößerung des Volumens. Die Schmelzwärme beträgt 7,200 cal/Mol. oder $0{,}5 \cdot 10^{-12}$ Erg/Ion. Vernachlässigen wir die äußere Arbeit (die pro Ion $< 10^{-16}$ Erg beträgt), so bekommen wir für die Überwindung der inneren Kräfte pro Ion $0{,}5 \cdot 10^{-12}$ Erg; also zufällig dieselbe Zahl wie aus der Leitung. Die Größenordnung stimmt ja jedenfalls.

Eine zweite Schätzung liefert die Dissoziationswärme des NaCl-Moleküls im Wasser, die zu ungefähr 450 kcal/Mol. angenommen werden kann.

Rechnet man diese Wärme auf ein Medium von der Dielektrizitätskonstante 6,2 um, so bekommt man rund 6000 kcal/Mol. $= 0{,}4 \cdot 10^{-12}$ Erg/Ion, also wieder dieselbe Größenordnung.

Eine dritte Schätzung würde aus der plastischen Gleitung bei Überschreitung der Elastizitätsgrenze folgen. Auch hier tritt eine Schicht Ionen in amorphe Stellung. Die zu leistende Arbeit wird aus der Schubkraft ungefähr 10^7 Dyn/cm² und Gleitsprung ungefähr 10^{-4} cm zu $\backsim 10^{-12}$ Erg/Ion berechnet.

Eine vierte Schätzung aus der theoretischen Gitterfestigkeit ungefähr 300 kg/mm² und maximaler relativer Verschiebung ungefähr 0,15 der Gitterkonstante würde $< 10^{-13}$ Erg/Ion liefern.

Der Vergleich der Abtrennungsarbeit der Leitungsionen mit diesen Werten, die doch sicher für die Gesamtzahl der Gitterionen und nicht für die wenigen Lockerionen gelten, lehrt, daß der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit einen für die Gitterionen durchaus plausiblen Wert hat. Ein Widerspruch ist nicht vorhanden.

II. Die Größe der Lockergebiete. Einen schwerwiegenden Einwand gegen die Annahme, daß Lockerionen wesentlich an der Leitung beteiligt sind, sehe ich in den unüberbrückbaren Schwierigkeiten, zu denen die Schätzung der Dimensionen der Lockergebiete führt. Während die Röntgenanalyse eine Mosaikstruktur von ungefähr 10^{-4} cm angenommen hatte, müßte man, um die Ergebnisse von Jost und Blüh über die Leitung in dünnen Schichten sowie die von Kurchatov über die Unabhängigkeit des Leitungsstromes von der Dicke zu erklären, an eine Größe der Lockergebiete viel kleiner als 10^{-6} cm denken. Ebenso führen die Versuche über Leitfähigkeit bei plastischer Deformation und über die Leitfähigkeit der im Vakuum erzeugten Spaltflächen zu dem Ergebnis, daß die Lockerstellen wesentlich kleiner als 10^{-6} cm sein müssen. Nimmt man endlich das Verhältnis der beiden A-Konstanten der Leitfähigkeitsformel (2) zu 10^{-6} bis 10^{-9}, so heißt es, daß der 10^{-6}. Teil der Ionen in der Oberfläche der Lockergebiete liegt. Daraus folgt für die Dimensionen der Lockergebiete ungefähr 10^{-5} bis 10^{-6} cm.

Will man dagegen einen nennenswerten Teil des Stromes der Verschiebung der Lockerionen innerhalb der Lockergebiete zuschreiben, wie es das dargelegte Bild zu tun versucht, so kommt man zur Größenordnung 10^{-1} bis 10^{-2} cm. Wir stehen somit gegenüber der widersinnigen Forderung für die Größe der Lockergebiete λ:

$$10^{-6}\text{ cm} > \lambda > 10^{-2}\text{ cm}.$$

Dieser Sachverhalt zwingt vielmehr zu der Aussage: die Lockergebiete haben eine mittlere Größenordnung von (10^{-4} bis 10^{-6}) cm. Die in diesen Gebieten möglicherweise fließenden Ströme sind aber verschwindend klein gegenüber der am Kristall gemessenen Stromstärke, so daß sie bei der Berechnung der Leitfähigkeit nicht in Betracht kommen. In einer anderen Form ist dieselbe Behauptung auch von Jost begründet worden.

Wir gehen nun zur Analyse der quantitativen Erfahrungen über Elektrizitätsleitung über.

III. Die Eigenschaften des Leitungsstromes in Kristallen. Legt man an eine Kristallplatte eine konstante Potentialdifferenz an, so findet man als Regel folgendes Verhalten des Stromes mit der Zeit: die Stromstärke, die im ersten Augenblick einen Wert J_A hatte (Anfangsstrom), nimmt dauernd ab und nähert sich asymptotisch einem Grenzwert J_R (Reststrom). Bei tiefen Temperaturen ist J_R/J_A oft kleiner als 0,001. Verbindet man die beiden Belegungen, so beobachtet man einen entgegengesetzten „Polarisationsstrom" J_P, der im ersten Moment gleich $J_A - J_R$ ist und der dann asymptotisch verschwindet. Fig. 1 gibt dieses Verhalten wieder.

Je nachdem man den Anfangswert des Stromes oder den Restwert zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit benutzt, bekommt man zwei Größen:

$$\sigma_A = \frac{J}{V - P} \cdot \frac{D}{S} \tag{3}$$

oder

$$\sigma_R = \frac{J_R}{V} \cdot \frac{D}{S}. \tag{4}$$

Hier bedeutet J den Strom zu irgendeiner Zeit t, V die angelegte Potentialdifferenz, P die experimentell gemessene elektromotorische Kraft der zu diesem Moment im Kristall angehäuften Raumladungen, D die Dicke und S den Querschnitt der Strombahn. Es konnte gezeigt werden, daß σ_A eine Materialkonstante ist, die unabhängig von der Zeit ist und auch für den Polarisationsstrom J_P noch denselben Wert behält.

Bei der Strommessung müssen folgende Vorsichtsmaßregeln beachtet werden: Durch einen um die Elektrode gelegten zu Erde abgeleiteten Schutzring (Fig. 2) soll die Oberflächenleitung ausgeschlossen werden. Der freie Ring zwischen dem Schutzring S und der Elektrode E muß möglichst eng sein, damit das Abfließen der auf diesem Ring influenzierten Ladung die Strommessung nicht stört. Das Prinzip der Messung ist aus Fig. 2 ersichtlich.

Für die beiden Größen σ_A und σ_R gelten folgende Gesetze, die in der Fig. 3 und 4 dargestellt sind. Für die Abhängigkeit von der Feldstärke E wurde für J_A das Ohmsche Gesetz in den Grenzen 1 Volt/cm

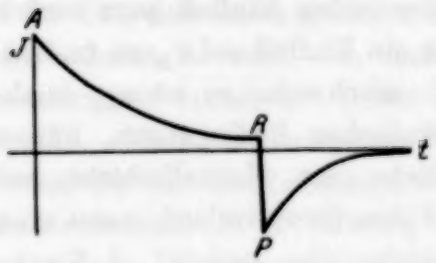


Fig. 1.

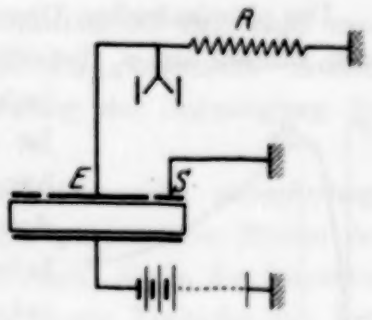


Fig. 2.

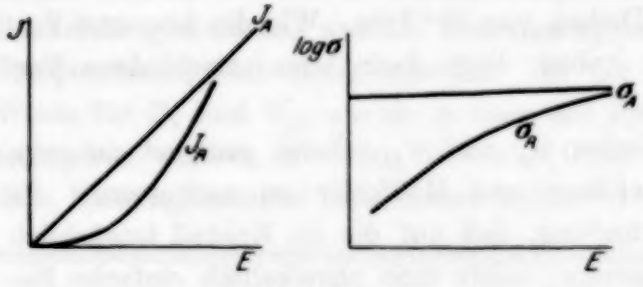


Fig. 3.

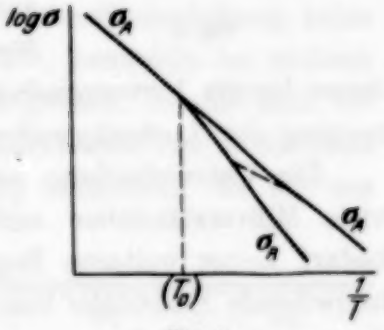


Fig. 4.

bis 10^5 Volt/cm genau bestätigt. J_R steigt dagegen im allgemeinen etwa exponentiell an.

Die Abhängigkeit von σ_A und σ_R von der Temperatur kann durch die Formel

$$\sigma = A e^{-\frac{B}{T}} \tag{5}$$

recht genau dargestellt werden, wobei B für σ_R einen größeren Wert hat als für σ_A. In einem Punkte, entsprechend einer Temperatur T_0, mündet die logarithmische Gerade für σ_R in die durchgehende für σ_A.

Außer der oben beschriebenen reversiblen Änderung des Stromes tritt auch eine irreversible ein, die einer chemischen Säuberung des Kristalls zuzuschreiben ist. Chemische Beimengungen beeinflussen die Leitfähigkeit σ_A sehr stark. Schon bei einem Gehalt von wenigen hundertstel Prozent einer Beimengung wird oft ein Maximum der Leitfähigkeit σ_M erreicht, das tausendfach die Leitfähigkeit des reinen Stoffes σ_0 übertrifft. Vergrößert man den Gehalt der Beimengungen, so sinkt die Leitfähigkeit, ohne aber die Leitfähigkeit des reinen Stoffes zu erreichen. In Fig. 5 ist dies allgemeine

Verhalten dargestellt. Als Abszisse gilt die Konzentration der Beimengung, als Ordinate die Leitfähigkeit.

Durch mehrfache Umkristallisation gelingt es, chemisch und elektrisch reine Kristalle herzustellen, die eine genau definierte Leitfähigkeit haben.

Die physikalischen Unvollkommenheiten des Kristallbaues treten, was ihren Einfluß auf σ_A betrifft, gegen den chemischen Einfluß ganz zurück (möglicherweise ist ein Einfluß auf σ_R zu finden). Ist der Kristall chemisch rein, so ist σ_A, unabhängig von physikalischen Bedingungen, immer dasselbe. Die Dicke der Kristallschicht hat keinen Einfluß auf den Stromverlauf, wenn man auf dieselbe Feldstärke alles bezieht. I. Kurtschatov fand dies genau bestätigt für Dicken zwischen 3 μ und 3 mm, Jost und Blüh sogar für Dicken von 10^{-6} cm. Wie die letzteren Verfasser bereits hervorgehoben haben, liegt darin eine entschiedene Verneinung der Lockerhypothese.

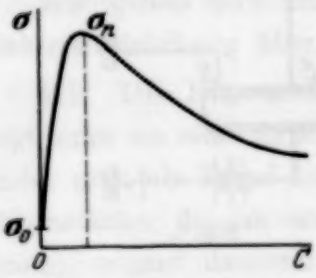


Fig. 5.

Die Unterscheidung zwischen σ_A und σ_R scheint geeignet zu sein, viele Mißverständnisse aufzuklären und Meßfehler zu verbessern. Es bedarf keiner weiteren Begründung, daß auf die im Kristall tatsächlich herrschende Feldstärke bezogene σ_A allein eine physikalisch einfache Bedeutung hat. Faßt man nach Smekal σ_R als die Leitfähigkeit auf, und schiebt den Unterschied $J_A - J_R$ auf einen Verschiebungsstrom in den Lockerstellen, so ist kaum zu verstehen, wie die Summe des Leitungsstromes J_R mit dem Verschiebungsstrom eine Größe ergibt, die dem Ohmschen Gesetz (Fig. 3) und der einfachen logarithmischen Geraden (Fig. 4) folgt. Schon aus diesem Grunde wird man der Größe σ_R keine physikalische Bedeutung beimessen.

Die Messungen der Stromstärke verlangen eine bestimmte Zeitdauer: bei galvanometrischen Methoden von der Größenordnung von 10 bis 30 sec; bei elektrometrischen etwa 1 sec, bei Verwendung besonderer Hilfsmittel ungefähr 0,001 sec. Je nachdem diese Zeitdauer kleiner oder größer ist, als die Zeit, die zur Ausbildung der Raumladung notwendig-ist, bekommt man entweder σ_A oder σ_R. Nun geht die Anhäufung der Raumladung bei Zimmertemperatur oft stundenlang vor sich, während sie bei 200° C innerhalb 10^{-5} sec erfolgt. Man sieht somit ein, daß für eine gegebene Stromdauer es ein Temperaturgebiet gibt, wo man von σ_A zu σ_R übergeht (siehe gestrichelte Kurve auf Fig. 4). Dies scheint die Unregelmäßigkeiten zu erklären, die Salessky und Goldhammer beobachtet haben.

Der ausgesprochene Einfluß der Unvollkommenheiten gegenüber chemischer Reinheit, die Gingold an Steinsalz zu finden glaubt, scheint auch dadurch bedingt zu sein, daß σ_R (das manchmal einen ganz anderen Gang zeigt) statt σ_A herangezogen wurde.

Aus dem Verlauf der Stromkurven als Funktion der Zeit sieht man in der Tat, daß einem größeren σ_A oft ein kleineres σ_R entspricht. Außerdem kommt es auch vor, daß eine Vergrößerung der Beimengung die Leitfähigkeit vermindert (siehe Fig. 5).

IV. Temperaturgang der Leitfähigkeit. Die zweigliedrige Formel (2) für die Leitfähigkeit ist die einzige quantitative Stütze der Lockertheorie. B. Hochberg hat es unternommen, die in der Literatur zerstreuten Daten zu analysieren, sowie durch eigene Versuche den Tatbestand zu klären in den Fällen, wo die Angaben zweifelhaft zu sein schienen. Es ist nämlich oft auf die Raumladungen und Oberflächenleitung keine Rücksicht genommen, was die Messungsergebnisse, besonders bei tieferen Temperaturen, vollständig entstellt. In der folgenden Tabelle sind die Werte für B_1 und B_2, wie sie in einer der Publikationen von A. Smekal angegeben werden, mit den Werten B_1' und B_2' verglichen, die wir aus dem Messungsmaterial entnommen haben.

	B_1	B_2	B_1'	B_2'
Na Cl	10,300	23,600	10,500	30,000
Na Br	9,430	21,200	9,200	22,000
Na J	6,440	16,600	6,300	16,000
PbJ_2	4,700	13,900	4,700	13,900
$PbCl_2$	—	—	5,600	—
Ag Cl	10,120	20,170	12,500	—
Ag Br	9,200	15,200	10,000	—
AgJ_β	9,550	—	12,000	—
Tl Cl	9,200	18,000	10,500	—
Tl Br	8,750	17,900	9,800	—
Tl J	7,130	18,400	8,100	—
$NaNO_3$	15,000	29,000	10,000	—
KNO_3	—	—	10,000	—
$CaCO_3$	4,800 — 5,800	11,000	11,000	(5,000) ?
$K_2CEO_{4\beta}$ . . .	4,600	28,500	9,200	—
SiO_2	—	—	10,000	—
Alaune	—	—	10,500	—
CaF_2	—	—	11,500	—

Der Verlauf der Leitfähigkeit ist für die meisten Stoffe in den Fig. 6, 7, 8 graphisch dargestellt.

Die Gerade I gilt für kristallinischen Quarz, II für $NaNO_3$, III für Kalkspat, IV für Ammoniumalaun.

Hier bezieht sich I auf TlBr, II auf TlCl, III auf TlJ, IV auf AgCl, V auf AgBr, VI auf AgJ.

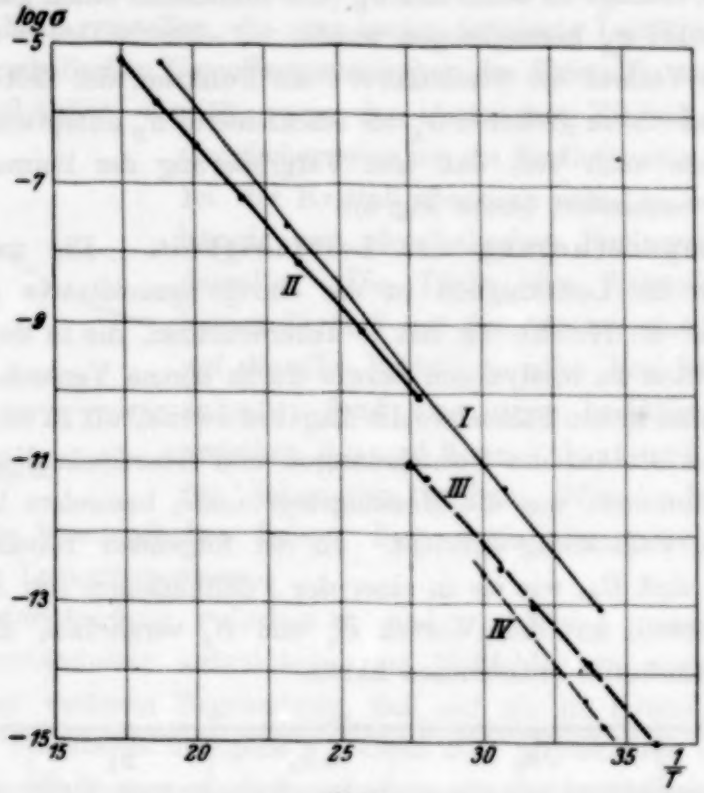


Fig. 6.

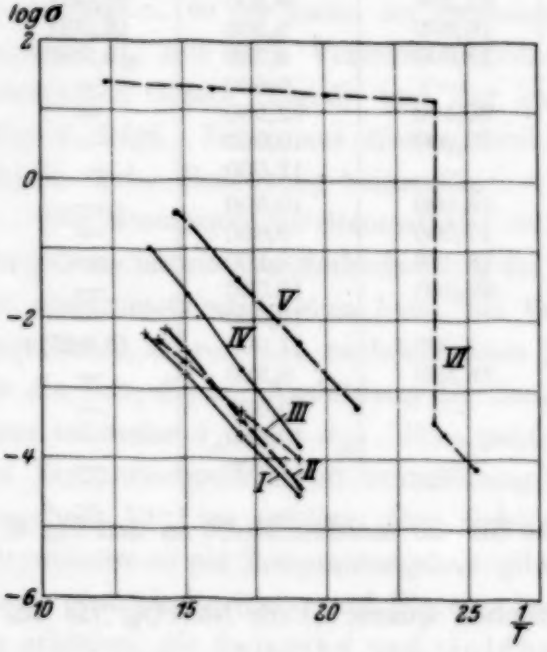


Fig. 7.

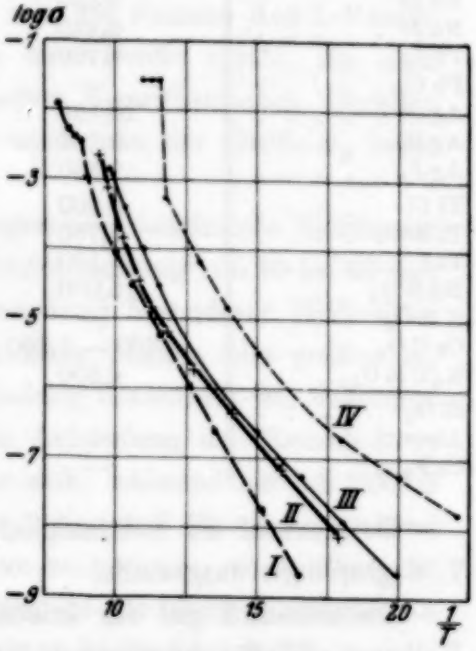


Fig. 8.

I: NaF, II: NaCl, III: NaBr, IV: NaJ, wobei bei I, IV und wahrscheinlich III Beobachtungsfehler nicht ausgeschlossen sind. Die Kurve II für NaCl ist dagegen mehrfach genau gemessen worden. Es wurde festgestellt, daß sie weder durch Raumladungen, noch durch metallische Brückenbildung entstellt ist.

Zu der Tabelle und den Kurven ist folgendes zu bemerken: Die von Smekal in die Tabelle für $CaCO_3$ eingeführten Werte beruhen auf einem Versehen. Die aus meinen Messungen entnommene Zahl 11,000 wurde bei Zimmertemperatur bestimmt, während die von Rautenfeld stammende Zahl 5,000 bei hohen Temperaturen erhalten wurde. Gerade in diesem Gebiet oberhalb 300° C ist die Raumladungsbildung nicht bekannt und daher jeder Schluß auf Leitfähigkeit zweifelhaft, vielleicht kommt man in das Gebiet der gestrichelten Kurve der Fig. 4. Ich würde dieser Zahlenangabe von Rautenfeld keine große Bedeutung beimessen. Jedenfalls muß sie in der Tabelle mit 11,000 vertauscht werden; dann fällt die Erklärung durch Lockerionen fort.

Ich möchte besonders den Fall von $NaNO_3$ betonen, wo die eingliedrige Formel bis dicht an den Schmelzpunkt ohne Abweichung gilt. Auch für SiO_2 sind die Temperaturgrenzen sehr weit. Silber- und Thalliumhalogenide zeigen bis zum Schmelz- bzw. Umwandlungspunkt entgegen den Angaben der Smekalschen Tabelle keine Andeutung einer Abweichung von der eingliedrigen Formel. Ebenso verhalten sich Cu_2S, Ag_2S und der Ionenanteil des Stromes von CuJ. Es bleiben somit die NaCl-, NaBr-, NaJ- und PbJ_2-Salze, zu denen noch einige Alkalihalogenide hinzuzufügen wären. Für diese Salze gilt eine zweigliedrige Formel. Es ist aber die Frage, wie diese zu deuten wäre. Nach Smekal bedeutet das erste Glied die Leitung durch Lockerionen, das zweite gilt für die Gitterionen. Eine andere zuerst von Phipps ausgesprochene Deutung schreibt die beiden Glieder den beiden Ionenarten zu, aus denen das Salzgitter aufgebaut ist. Eine Entscheidung könnte durch Messungen der Überführungszahlen geliefert werden. Eine solche Untersuchung wurde in der Tat von Hevesy und Seit für die $PbCl_2$- und PbJ_2-Salze mit aller wünschenswerten Genauigkeit durchgeführt.

Es ist, besonders durch die sorgfältige Durchrechnung von A. Smekal, unzweifelhaft gezeigt, daß die chemische Deutung zutrifft. Das erste Glied bezieht sich auf die J-Ionen, das zweite stellt den Stromanteil dar, der durch die Pb^{++}-Ionen getragen wird.

Auch im Falle des NaCl sind von Tubandt und seinen Mitarbeitern Messungen der Überführungszahlen durchgeführt worden, die eine Be-

teiligung der Cl^--Ionen bei Temperaturen oberhalb 550° C zeigen. Die Messungen gehen, soweit bekannt, nur wenig über 600° C hinaus, wo der Anteil der Cl^--Ionen schon an 20% heranreicht. Ähnliche Messungen sind in unserem Institut von B. Tasulachov ausgeführt worden mit folgendem Ergebnis:

	550° C	600° C	620° C	700° C
$\frac{U_{Cl^-}}{U_{Na^+}}$ . .	$0 \pm 1\%$	$8 \pm 4\%$	$23 \pm 10\%$	$60 \pm 15\%$

Aus der Abweichung der Leitfähigkeitskurve von der Geraden würde man bei 700° C eine Überführungszahl von 65 bis 70% ausrechnen können, was innerhalb der möglichen Fehler mit der Messung der Überführungszahlen zusammenfällt. Auch in diesem Falle, der für die Alkalihalogenide typisch ist, hat man das erste Glied als Leitung durch Na^+-Ionen, das zweite als den Cl^--Ionenstrom aufzufassen.

Überblickt man das gesamte Beobachtungsmaterial, so ist in keinem Falle auch nur eine Andeutung zu finden, daß außer den Gitterionen noch eine andere Ionenart (etwa die Lockerionen) in Betracht käme, die nicht chemisch verschieden oder durch chemische Beimengungen bedingt wäre.

V. Direkte Prüfung auf Lockerstellen. Wir versuchten die Frage über den Einfluß der Lockerstellen auf die Leitfähigkeit dadurch zu entscheiden, daß wir die Anzahl und die Intensität der Lockergebiete durch plastische Verformung ganz wesentlich vergrößerten. Die ersten veröffentlichten Versuche von Zechnowitzer wurden bei 400 bis 600° C an Steinsalz ausgeführt. Trotzdem das Röntgendiagramm eine Zerteilung des Einkristalls in Körner von ungefähr 10^{-5} cm mit ganz zerstörten Grenzgebieten zeigte, konnte keine Änderung der Leitfähigkeit festgestellt werden.

Bevor die Versuche bei tieferen Temperaturen publiziert wurden, erschien eine Arbeit von Gyulai, der angeblich ein abweichendes Verhalten bei Temperaturen um 100° C gefunden hatte. Er fand nämlich, daß während der plastischen Deformation die Stromstärke um das Vielfache wächst, und schloß daraus, daß die entstandenen Lockergebiete die Leitfähigkeit vergrößert haben. Nun ist aber zu beachten, daß in den Versuchen von Gyulai die plastische Deformation erst nach erfolgter Raumladungsbildung vorgenommen wurde. Die Vergrößerung des Stromes könnte sowohl durch die Abtrennung neuer Ionen, durch den Gleitvorgang wie auch durch die Verschiebung der angehäuften Raumladungen bedingt sein. Jedenfalls zeigen die Versuche von Gyulai keine Vergrößerung der Leit-

fähigkeit durch bereits erfolgte plastische Deformation, wie es nach der Lockertheorie sein sollte. Um zwischen den beiden anderen Erklärungsmöglichkeiten zu entscheiden, wurde versucht, den Effekt der plastischen Deformation auch im Verlauf des durch Raumladung allein erzeugten Polarisationsstromes zu messen. Wäre die Ionenzahl vergrößert gewesen, so müßte der Strom auch in diesem Falle wachsen. Haben wir es dagegen mit der Wirkung der verschobenen Raumladungen zu tun (Aufhebung der eingetretenen Kompensation des äußeren Feldes und Erzeugung von Influenzladungen auf der Elektrode durch die Verschiebung der Raumladungen), so haben wir zu erwarten, daß dieser Einfluß sich in gleichem Sinne dem Leitungsstrom superponiert. Fig. 9 zeigt das Ergebnis solcher

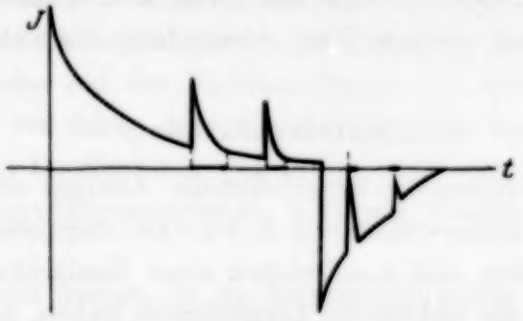


Fig. 9.

Versuche. Wir sehen, daß eine Vergrößerung der Ionenzahl auch nur während der Dauer der Gleitungen nicht eintritt. Die Zacken sind durch eine Verschiebung der Raumladung zu erklären.

Es ist hinzuzufügen: der Anstieg des Stromes bei plastischer Deformation übersteigt nicht den Anfangswert des Stromes. Bei Temperaturen von 200° C, wo die Raumladung verschwindet (Temperatur T_0, Fig. 4), verschwindet auch dieser Druckeffekt vollkommen.

Es ist somit zu schließen, daß nicht nur eine vorhandene plastische Deformation ohne Einfluß auf die Leitfähigkeit bleibt, worin sowohl die Versuche von Zechnowitzer wie die von Gyulai einig sind, sondern auch die Effekte während der Dauer einer plastischen Verformung nicht durch Vergrößerung der Ionenzahl, sondern durch Verschiebung der Raumladungen zu erklären sind. Zechnowitzer unternahm auch Versuche, um die Leitfähigkeit frischer Spaltflächen zu beurteilen, die die äußerste Form einer Lockerstelle darstellen. Die Leitfähigkeit der durch Zerdrücken im Vakuum erzeugten vielen frischen Spaltflächen war aber zu klein, um gemessen werden zu können. Erst eine Adsorption bestimmter Gase erzeugte eine erhöhte Leitfähigkeit. Diese Versuche lassen vermuten, daß

der Einfluß einer besseren Leitfähigkeit der Lockerstellen erst dann bemerkbar werden kann, wenn der Größenordnung nach die Zahl der Lockerionen der Anzahl der Gitterionen nahekommt, was dem Sinne der Lockerhypothese widerspricht.

Sowohl die Leitfähigkeit der künstlich erzeugten Gleitflächen, wie die der freien Spaltflächen sprechen entschieden gegen die Möglichkeit eines meßbaren Einflusses der Lockerstellen auf die elektrische Leitfähigkeit von Kristallen.

Ich möchte noch hinzufügen, daß die experimentell gemessene hohe elektrische Festigkeit von sehr dünnen Schichten (über 10^8 Volt/cm) in Verbindung mit der Tatsache, daß die elektrische Leitfähigkeit solcher Schichten genau dieselbe wie die der ganz dicken Kristalle ist, mit der Lockerionenhypothese auch in ihrer Anwendung auf elektrische Festigkeit unverträglich ist.

Zusammenfassung.

Die hier vorgenommene experimentelle Analyse der Tatsachen und Behauptungen, die insbesondere von A. Smekal zugunsten der Vorstellung herbeigezogen wurden, daß Lockerionen eines Realkristalls einen wesentlichen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit haben, hat zu einem vollständig eindeutigen Resultat geführt, daß nämlich die Lockerstellen ohne jeden meßbaren Einfluß auf die Leitfähigkeit bleiben. Es wurde unter anderem gezeigt:

1. Die aus dem Temperaturkoeffizeinten für die Leitungsionen entnommene Abtrennungsarbeit stimmt der Größenordnung nach mit der Dissoziationswärme der Gitterionen gut überein. Die Einführung der Lockerionenhypothese hat aus diesem Grunde keine Berechtigung.

2. Wollte man die Lockergebiete zur Erklärung der elektrischen Eigenschaften der Kristalle heranziehen, so würde man die Größe solcher Gebiete einerseits größer als 10^{-2} cm, andererseits kleiner als 10^{-6} cm annehmen müssen. Dies bedeutet, daß die sonst bekannten Unvollkommenheiten des Kristallbaues mit der Leitfähigkeit nichts zu tun haben.

3. Die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz, Anomalien des Temperaturganges, Unterdrückung des Einflusses von Beimengungen, sind ausschließlich der Nichtbeachtung von Raumladungen zuzuschreiben. Man muß den Anfangsstrom von dem viel kleineren Reststrom unterscheiden und nur den ersteren auf die angelegte Spannung direkt beziehen, während bei dem letzteren die Verzerrung des Feldes durch Raumladungen genau zu beachten ist.

4. Der Temperaturgang der Leitfähigkeit sämtlicher bis jetzt gemessenen Kristalle zeigt, daß nur eine Ionenart (die Gitterionen) für die Leitfähigkeit (nach v. Hevesy auch für Diffusion) in Betracht kommt. Die Leitfähigkeit wird innerhalb der Meßgenauigkeit durch die Formel wiedergegeben:

$$\sigma = A e^{-\frac{B}{T}}.$$

Für die Lockerionen bleibt nichts übrig. Tritt (wie bei einigen Halogeniden) ein zweites Glied hinzu, so gibt es die Leitung durch eine chemisch verschiedene Ionenart an (z. B. Cl^--Ionen bei NaCl, Pb^{++}-Ionen bei PbJ_2). Nie konnte ein Anteil der Lockerionen gefunden werden.

5. Künstlich durch plastische Deformation erzeugte Lockerstellen haben keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit. Die entgegengehenden Behauptungen beruhen hier wieder auf der Nichtbeachtung von Raumladungen. Diese Versuche zeigen besonders deutlich, daß die nun kaum zu bezweifelnde Tatsache, daß die Leitfähigkeit von Lockerstellen unabhängig ist, mit der Existenz von Unvollkommenheiten in einem Realkristall durchaus verträglich ist.

6. Man könnte fragen, ob bei hinreichend tiefen Temperaturen doch noch Lockerionen vielleicht zur Geltung kämen. Es scheint aber, daß dazu eine chemische Reinheit notwendig wäre, die kaum je zu erreichen ist.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

Über die Zusammenstöße zwischen positiven Ionen und Atomen.

Von **F. M. Penning** und **C. F. Veenemans** in Eindhoven (Holland).

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1930.)

Die Energieverluste, welche K^+-Ionen und Ar^+-Ionen von 200 Volt beim Durchgang durch Argon erleiden, werden miteinander verglichen. Es zeigt sich, daß die K^+-Ionen beträchtlich weniger, die Ar^+-Ionen beträchtlich mehr Energie verlieren, als man nach gaskinetischer Berechnung erwarten würde. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens wird gesucht in einer Umladung der Ar^+-Ionen. Messungen an einer Gasmischung von 90% Ne und 10% Ar führen zu demselben Schluß. Der Umladungsquerschnitt von Ar^+-Ionen (200 Volt) in Ar zeigte sich gleich 0,8 × dem gaskinetisch berechneten. Auch Messungen für eine Ionenenergie von 750 Volt ergeben denselben Unterschied zwischen dem Verhalten von K^+- und Ar^+-Ionen in Argon. Quantitative Schlüsse können aus diesen letzten Messungen zufolge des abweichenden Verhaltens der Kurven nicht gezogen werden. Die Abweichungen werden der Ionisation durch positive Ionen zugeschrieben. Es werden aus den erhaltenen Resultaten in bezug auf die Theorie der Zündspannung von Gasen und Gasgemischen einige Schlüsse gezogen.

§ 1. Einleitung. Über den Mechanismus der Zusammenstöße zwischen langsamen positiven Ionen (Energie bis einige hundert Volt) mit neutralen Atomen oder Molekeln ist bis jetzt noch wenig bekannt*. Wenn hierüber Ansätze gemacht werden, rechnet man oft nach der Methode der kinetischen Gastheorie. Man nimmt die freie Weglänge der positiven Ionen $= \lambda\sqrt{2}$, wenn λ die freie Weglänge der entsprechenden neutralen Molekel ist, und berechnet den Energieverlust auf dieselbe Weise wie für elastische Kugeln mit entsprechenden Massen**. Jedoch findet man in der Literatur auch die Ansicht vertreten, daß die Energieverluste der positiven Ionen noch größer sein würden***, während andererseits z. B. Seeliger**** auf Grund der Beobachtungen an Kanalstrahlen weit geringere Energieverluste für wahrscheinlicher hält.

In den letzten Jahren sind mehrere direkte Versuche bezüglich dieser Frage ausgeführt. Aus einigen von diesen Versuchen geht hervor, daß

---

* Vgl. z. B. R. Seeliger, Gasentladungen, 1927, S. 52.

** A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **33**, 810, 1925.

*** F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **104**, 565, 1923; K. T. Compton, Phys. Rev. **21**, 266, 1923.

**** R. Seeliger, ZS. f. Phys. **16**, 211, 1923.

die freie Weglänge von derselben Größenordnung wie die gaskinetisch berechnete ist*, aus anderen wurde geschlossen, daß die Energieverluste sehr viel geringer sind, als man nach der genannten gaskinetischen Behandlungsweise erwarten würde**.

Diese beiden Schlüsse, welche zum Teil für die gleiche Kombination von Ionen und Molekeln gezogen wurden (Ramsauer und Harnwell), brauchen nicht notwendigerweise einander zu widersprechen. Tatsächlich schließt Harnwell auf Grund seines ganzen Materials z. B. für K^+-Ionen in Ar auf eine freie Weglänge von derselben Größenordnung wie die gaskinetische; der mittlere Energieverlust sollte jedoch nur 0,002 des gaskinetisch (elastische Kugeln) berechneten sein. Bei der Methode von Ramsauer und Beeck (analog der Methode Ramsauers für die Bestimmung der Elektronenweglänge) werden die positiven Ionen schon bei geringen Energie- oder Richtungsänderungen aus dem Bündel ausgeschieden, so daß aus diesen Beobachtungen nicht hervorgeht, wie groß die Energieverluste bei den Zusammenstößen sind.

Der Umstand, daß Ionen bei Zusammenstößen mit Atomen nur sehr wenig Energie verlieren, ist von Interesse im Zusammenhang mit der Theorie der Elektrizitätsleitung durch Gase, insbesondere auch des Durchschlags von Edelgasen. Nach Holst und Oosterhuis*** kommt die Zündung, wenigstens in der Nähe der Minimumzündspannung, dadurch zustande, daß die positiven Ionen Elektronen aus der Kathode auslösen, und nicht dadurch, daß die positiven Ionen Gasatome ionisieren (Townsend). Eines der Argumente gegen die Theorie Townsends war, daß dabei die positiven Ionen viel zu wenig kinetische Energie bekamen, um ein Atom ionisieren zu können. Wenn nun nicht nur K^+-Ionen, sondern auch Ar^+-Ionen beim Zusammenstoß mit Ar-Atomen sehr wenig Energie verloren, würden sie vielleicht doch genügend Energie zur Ionisierung bekommen, und in diesem Falle würde das genannte Argument nicht länger stichhaltig sein. Auch im Zusammenhang mit diesem Umstand wollten wir versuchen, über die freien Weglängen von Ar^+ in Ar und die dabei auftretenden Energieverluste nähere Auskunft zu erhalten.

---

* A. J. Dempster, Phil. Mag. **3**, 115, 1927 (He^+ in He); F. M. Durbin, Phys. Rev. **30**, 844, 1927 (K^+ in He, Ar, H_2, N_2, O_2, Luft); R. B. Kennard, ebenda **31**, 423, 1928 (Cs^+ in Ar); C. Ramsauer und O. Beeck, Ann. d. Phys. **87**, 1, 1928 (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ in He, Ne, Ar, H_2, O_2, N_2).

** A. J. Dempster, l. c. (H^+ in He); R. B. Kennard, l. c. (Cs^+, Na^+ in H_2, He); G. P. Harnwell, Phys. Rev. **31**, 634, 1928 (K^+, Cs^+ in He, Ne, Ar, H_2, N_2).

*** G. Holst und E. Oosterhuis, Phil. Mag. **46**, 1117, 1923.

Weiter schien es uns wichtig zu sein, das Verhalten von Ar^+- und K^+-Ionen in derselben Röhre unter gleichen Umständen miteinander zu vergleichen.

Diese beiden Ionenarten wurden gewählt, weil nach Kunsman* leicht eine Ionenquelle herzustellen ist, welche nur K^+-Ionen emittiert. Andererseits wurde Ar und nicht z. B. Ne gewählt, weil bei diesen Messungen korrigiert werden muß für die Elektronenmenge, welche von den Ionen aus einer Metalloberfläche ausgelöst wird und diese für Neon beträchtlich größer ist als für Argon**. Weiter hat man es bei der Vergleichung von Ar^+- und K^+-Ionen mit zwei Ionen zu tun, welche fast dieselbe Masse haben.

§ 2. Prinzip der Messungen. Bei den in § 1 zitierten Messungen an Alkaliionen konnten diese von einem Glühfaden geliefert werden, was manche Vorteile hat, unter anderem die Möglichkeit, auch im Vakuum Beobachtungen anzustellen. Ar^+-Ionen dagegen müssen in einer sehr gut von den übrigen Teilen der Röhre getrennten Gasentladung gebildet werden. Diese Entladung findet zwischen einer Glühkathode K (BaO) und einer spiralförmigen Anode A (Fig. 1) statt. Die Bogenspannung wird so niedrig gehalten, wie bei den benutzten Gasdrucken möglich ist (20 bis 40 Volt). Die Ionen kommen mit einer Geschwindigkeit von maximal 40 Volt auf eine perforierte Platte G_1, ein Teil geht durch die Löcher hindurch, wird auf sehr geringem Abstand (< freie Weglänge) beschleunigt und tritt durch die Löcher in einer zweiten Platte G_2 in den Raum zwischen G_2 und P ein. In diesem Raume werden die Ionen verzögert; der Ionenstrom i_P nach der Platte P wird als Funktion der Plattenspannung V_P gemessen. Die Potentiale sind in der Figur mit Bezug auf die Anode angegeben.

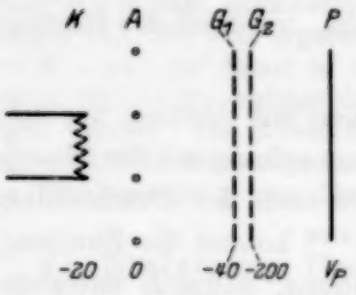


Fig. 1.

Es war unsere Absicht, zu versuchen, aus dem Verlauf von i_P als Funktion von V_P das Verhalten der positiven Ionen bei den Zusammenstößen abzuleiten.

§ 3. Apparatur. Die Gesichtspunkte des § 2 führten zu der Röhrenform, welche in Fig. 2 abgebildet ist. Kathode, Anode usw. sind mit denselben Buchstaben wie in Fig. 1 bezeichnet. Die Anode hat eine Spiralform, damit sie mit einem elektrischen Strom ausgeheizt werden konnte.

---

* C. H. Kunsman, Journ. phys. chem. **30**, 525, 1926; H. A. Barton, G. P. Harnwell und C. H. Kunsman, Phys. Rev. **27**, 739, 1926.

** F. M. Penning, Proc. Amsterdam **31**, 14, 1928.

Die perforierten Platten G_1 und G_2 sind in einem chromeisernen Ring B, welche bei C an Glas angeschmolzen ist, montiert (vgl. die Detailfigur a). Wie aus der Figur ersichtlich ist, wird die Entladung zwischen K und A auf diese Weise vollkommen von den übrigen Teilen der Röhre getrennt, die Löcher in G_1 stellen die einzige Verbindung dar. G_1 und G_2 sind Nickelplatten, 0,16 mm dick, mit Löchern von 0,5 mm Durchmesser in Abständen von 5 mm; die Löcher sind zur Vermeidung von Sekundäremission usw. an den Rändern konisch gebohrt. Zwei Löcher haben einen größeren Durchmesser (1 mm); durch diese wurden bei dem Bohren und Montieren Stäbchen geschoben, damit die Platten in der richtigen Lage gehalten wurden. G_1 und G_2 sind auf folgende Weise befestigt: Auf dem Chromeisenring B ruht ein anderer Eisenring D, darauf liegen die Platte G_1, eine ringförmige Glasplatte E und die Platte G_2 (Detailfigur b). Die Dicke von E und also der Abstand von G_1 bis G_2 ist 0,65 mm. An dem Chromeisenring B befinden sich drei Stangen F. Mit zwei Glasringen H und I und mit Metallstreifen J, welche oben an die Stangen zu schrauben sind, können G_1 und G_2 unbeweglich festgestellt werden. Die Löcher in G_1 und G_2 befinden sich dann genau einander gegenüber. Der Zuleitungsdraht von G_2 geht durch das Loch L

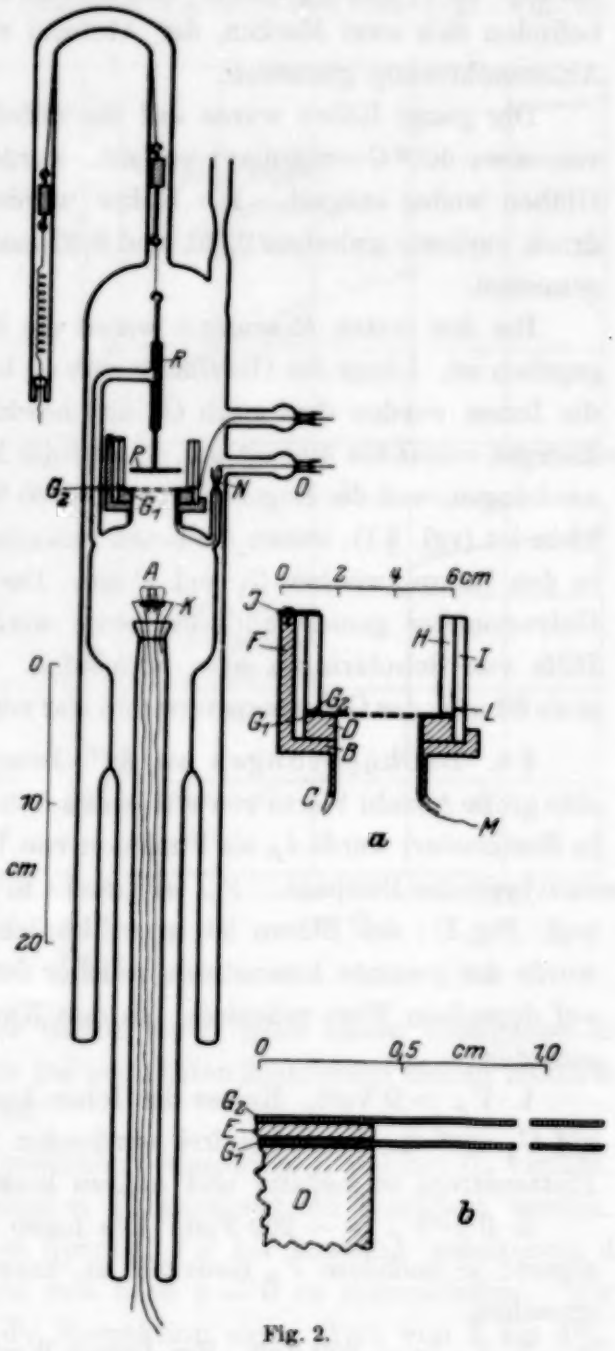


Fig. 2.

in der Glasplatte I, der Zuleitungsdraht von G_1 geht nach unten (M) und ist bei N und bei O in Glas eingeschmolzen. Die Platte P kann elektromagnetisch verschoben werden, das Glasrohr R sorgt dafür, daß P genau parallel zu G_1 und G_2 bleibt. Auf R und der an P angeschweißten Stange befinden sich zwei Marken, der Abstand zwischen diesen wird mit einem Ablesemikroskop gemessen.

Die ganze Röhre wurde auf die übliche Weise bei einer Temperatur von etwa 400° C evakuiert; sodann wurden Kathode und Anode durch Glühen weiter entgast. Die Röhre wurde mit Argon gefüllt; der Gasdruck variierte zwischen 0,001 und 0,03 mm und wurde mit einem McLeod gemessen.

Bei den ersten Messungen waren die Potentiale wie in der Fig. 1 angegeben ist. Längs der Oberfläche von G_1 bildet sich ein Dunkelraum aus*, die Ionen werden dort nach G_1 hin beschleunigt und kommen mit einer Energie von 0 bis 40 Volt auf G_1 an; die Elektronen können nicht bis G_1 vordringen, weil die Bogenspannung < 40 Volt ist. Weil der Abstand G_1G_2 klein ist (vgl. § 1), treten die Ionen mit einer Energie von 160 bis 200 Volt in den Raum zwischen G_2 und P ein. Der Strom nach P wird mit einem Galvanometer gemessen; Leckströme werden auf die übliche Weise mit Hilfe von Schutzringen usw. vermieden. Der Bogenstrom war meistens etwa 30 mA; der Galvanometerstrom war von der Größenordnung 10^{-7} Amp.

§ 4. Beobachtungen an Ar^+-Ionen von 200 Volt in Ar. Für eine große Anzahl Werte von p (Gasdruck in Millimeter) und d (Abstand PG_2 in Zentimeter) wurde i_P als Funktion von V_P bestimmt. Fig. 3 gibt davon vier typische Beispiele. V_P ist immer in bezug auf die Anode gemessen (vgl. Fig. 1); der Strom ist in willkürlichen Einheiten angegeben, dabei wurde der gesamte Ionenstrom, welcher durch G_2 austritt, immer ungefähr auf denselben Wert reduziert. In den Kurven sind drei Stücke zu unterscheiden:

1. $V_P > 0$ Volt. Keines der Ionen kann P erreichen, die Ionen fallen auf G_2 zurück, die dabei frei werdenden Elektronen gehen nach P, der Plattenstrom ist negativ und nahezu konstant.

2. $0 > V_P > -200$ Volt. Die Ionen werden zwischen G_2 und P verzögert; je nachdem V_P niedriger ist, kann ein größerer Teil der Ionen P erreichen.

3. $V_P = -200$ Volt. Bei diesem Wert von V_P tritt ein steiler Sprung auf, der zum Teil dem Umstand zuzuschreiben ist, daß die von den

* Vgl. z. B. I. Langmuir, ZS. f. Phys. **46**, 271, 1927.

positiven Ionen aus P frei gemachten Elektronen P verlassen können, sobald $V_p < -200$ Volt ist. Unter der „Größe des Sprunges" verstehen wir das Stück zwischen den Schnittpunkten F und G von den geradlinigen Teilen BC bzw. DE mit der Ordinate $V_p = -200$ Volt (vgl. Fig. 4).

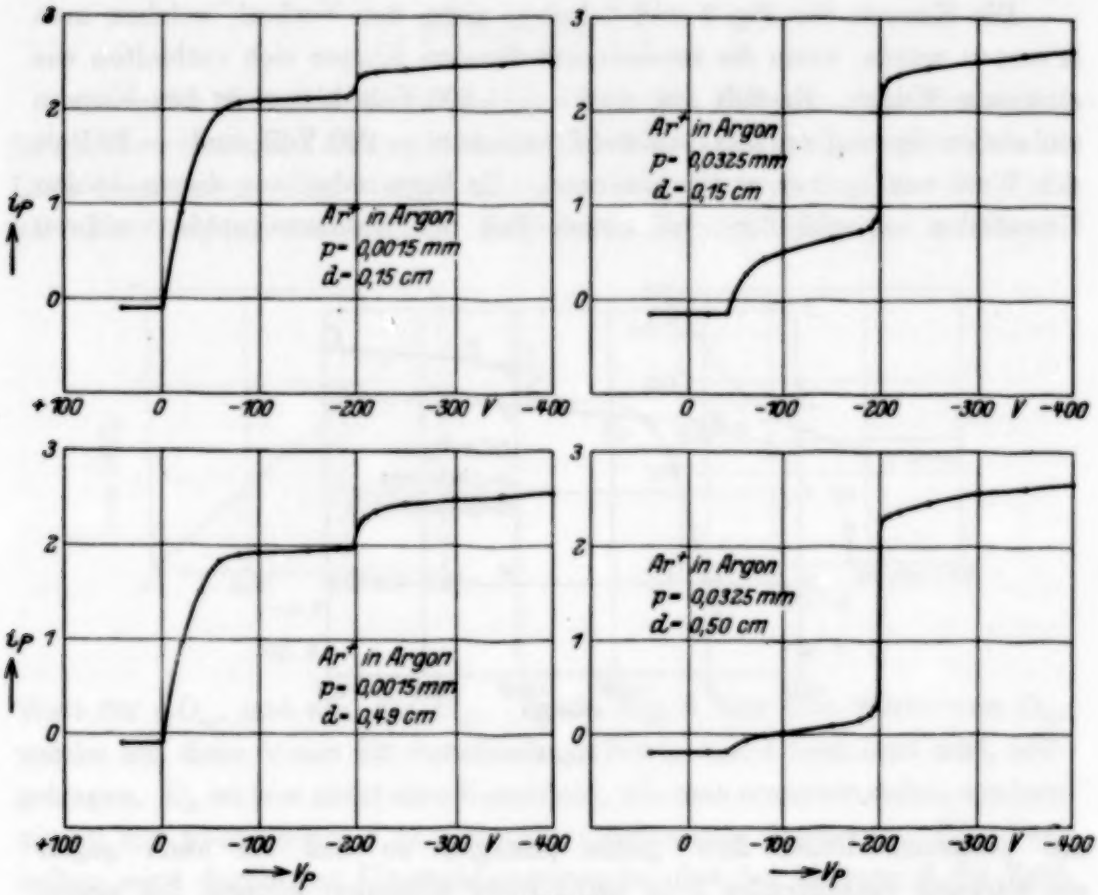


Fig. 3.

4. $V_p < -200$ Volt. Der Strom steigt nach einem Übergangsteil geradlinig an (DE); die Zahl der frei gemachten Elektronen nimmt nämlich mit der Ionengeschwindigkeit zu.

Um aus den Kurven den gesamten Ionenstrom I, welcher G_2 verläßt, abzuleiten, muß für den genannten Elektronenstrom korrigiert werden. Das kann geschehen durch den Sprung, FG bei konstant gehaltenem d als Funktion von p aufzutragen und nach $p = 0$ zu extrapolieren. Wir erhalten auf diese Weise für die Korrektion einen Wert von 3 bis 4%, was mit nicht publizierten direkten Messungen in Übereinstimmung ist*.

* Vgl. F. M. Penning, Handelingen 22ste Nederlandsche Natuurkundig en Geneeskundig Congres 1929, S. 108.

Sei die so erhaltene Korrektion FF', dann ist also der gesamte Ionenstrom $I = F'K$. Mit steigenden Werten von p und d wird die schon geringe Korrektion noch kleiner, da die mittlere Ionengeschwindigkeit abnimmt; der Sprung bleibt also auch in den korrigierten Kurven bestehen.

Die Kurven der Fig. 3 und 4 haben nicht den Verlauf, welchen man erwarten würde, wenn die zusammenstoßenden Körper sich verhielten wie elastische Kugeln. Es fällt auf, daß bei — 200 Volt immer in den Kurven ein steiler Sprung auftritt, während zwischen — 200 Volt und — 70 Volt der Wert von i_p nur wenig abnimmt. Es liegt nahe, aus diesen beiden Umständen zu schließen: bei einem Teil der Zusammenstöße verlieren

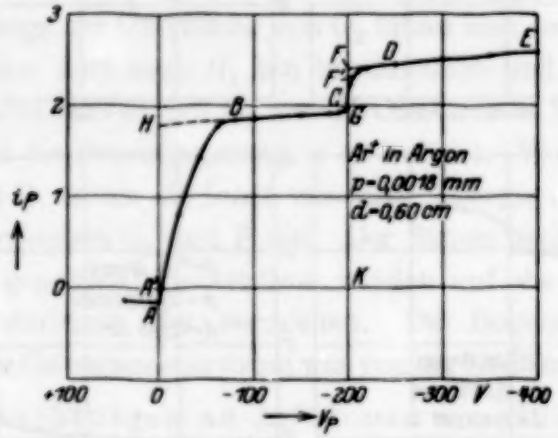


Fig. 4.

die positiven Ionen ihre ganze Energie, so daß sie auch gegen ein schwach verzögerndes Feld nicht mehr einlaufen können, bei einem anderen (kleineren) Teil verlieren sie ihre Energie nur teilweise, so daß sie noch eine größere Gegenspannung überwinden können. Nun ist es sehr unwahrscheinlich, daß ein Ion bei dem größten Teil der Zusammenstöße seine ganze Energie verlieren würde. Aus den Beobachtungen an Kanalstrahlen weiß man aber, daß öfters Umladungen stattfinden, und es liegt nahe, daß man es auch bei unseren Beobachtungen mit dieser Erscheinung zu tun hat. Aus den Fig. 3 und 4 geht hervor, daß das neue Ion nur sehr geringe Geschwindigkeit hat, wir müssen also schließen, daß das ursprüngliche Ion bei dem umladenden Stoß nahezu seine ganze kinetische Energie beibehält. Für die Größe des bei diesem Prozeß auftretenden „Umladungsquerschnitts" D_u (umgerechnet auf $p = 1$ mm) können wir aus unseren Kurven eine Abschätzung machen. Wir nehmen dazu an, daß der Anteil $F'G$ des positiven Ionenstroms Umladungen zuzuschreiben ist; in Wirklichkeit

wird dieser Teil etwas geringer sein. Der Anteil $i_1 = GK$ hat also keine Umladung erfahren; D_u ist dann zu berechnen aus

$$\left.\begin{aligned} \frac{i_1}{I} &= e^{-pdD_u} \\ pdD_u &= \log \frac{I}{i_1} \end{aligned}\right\}. \qquad (1)$$

Aus allen Meßreihen wurde pdD_u berechnet. Trägt man die Resultate für gleichen Abstand d als Funktion des Druckes auf, so muß man eine gerade Linie bekommen. Fig. 5 zeigt an einem Beispiel, inwiefern das der Fall ist. Die Neigung der Linie in dergleichen Figuren gibt einen mittleren

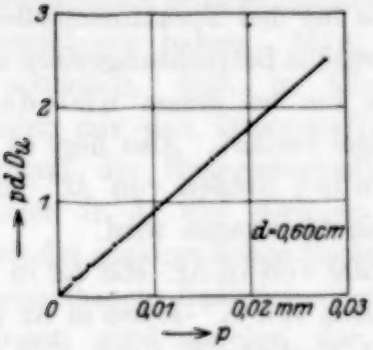


Fig. 5.

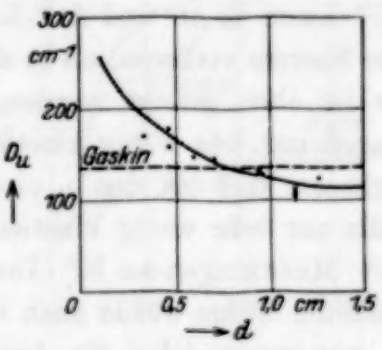


Fig. 6.

Wert für dD_u, und also für D_u. In die Fig. 6 sind alle Werte von D_u, welche auf diese Weise für verschiedene Werte von d bestimmt sind, aufgetragen. D_u ist hier nicht eine Konstante, wie man erwarten sollte, sondern nimmt mit wachsendem d zu und nähert sich einem Grenzwert. Dies Verhalten wird durch den Umstand verursacht, daß bei kleinem d die Zahl der Zusammenstöße zwischen G_1 und G_2 nicht zu vernachlässigen ist in bezug auf diese Zahl für den Abstand d; der Stoßquerschnitt wird also zu groß gefunden. Je nachdem d größer wird mit Bezug auf den Abstand G_1G_2 (0,65 mm), verschwindet diese Fehlerquelle; wir dürfen wohl annehmen, daß der Wert von D_1 für den größten Abstand d (1,3 cm) ungefähr richtig ist.

Um zu kontrollieren, ob etwa die Raumladung der positiven Ionen einen störenden Einfluß hatte, wurde auch eine Reihe von Messungen angestellt, wobei der Strom etwa der 150. Teil des zuerst benutzten war. Das Resultat dieser Reihe ist in Fig. 5 mit einem Strich bezeichnet; eine Meßreihe mit der alten Stromstärke, welche unmittelbar vorherging, mit zwei Strichen. Offenbar ist der Einfluß von Raumladungen zu vernachlässigen. Wie groß der Querschnitt für die nicht umladenden Stöße ist, kann aus den Figuren nicht hergeleitet werden, weil es dafür notwendig

sein würde, daß die Ionen gleiche Anfangsgeschwindigkeit (200 Volt) gehabt hätten. Bei den experimentellen Kurven variiert die Geschwindigkeit von 160 bis 200 Volt. Offenbar bekommen wir einen Mindestwert des Gesamtquerschnitts D_t, wenn die Gerade BC (Fig. 4) bis $V_P = 0$ extrapoliert und D_t aus dem Verhältnis $AH : F'K$ bestimmt wird. Auf diese Weise ergibt sich $D_t = 150\,\mathrm{cm}^{-1}$ (für $p = 1$ mm). Wird der gaskinetische Querschnitt D_g auf die in § 1 angegebene Weise berechnet, so bekommt man $D_g = 136\,\mathrm{cm}^{-1}$, also nahezu gleich dem Umladungsquerschnitt D_u.

Ebensowenig wie der gesamte Querschnitt aus den Kurven bestimmt werden kann, ist das mit dem mittleren Energieverlust bei den nichtumladenden Stößen der Fall. In den §§ 5 und 6 wird jedoch gezeigt werden, daß K^+-Ionen in Ar- und Ar^+-Ionen in Ne bei den Zusammenstößen viel weniger Energie verlieren, als es die gaskinetische Betrachtungsweise ergibt. Weiter ist oben gezeigt worden, daß das Ion bei einem umladenden Stoß auch nur sehr wenig kinetische Energie verliert. Also liegt es nahe, anzunehmen, daß bei den nichtumladenden Stößen von Ar^+ mit Ar ebenfalls nur sehr wenig kinetische Energie übertragen wird.

§ 5. Messungen an K^+-Ionen von 200 Volt in Ar. Mit der in Fig. 2 abgebildeten Röhre wurde auch das Verhalten von K^+-Ionen in Ar untersucht, nur waren dabei die Anode A und Kathode K durch eine Glühanode für K^+-Ionen nach Kunsman* ersetzt. Die emittierende Substanz befand sich auf einer Platinfolie, 0,02 mm dick, 3 mm breit und 25 mm lang. Der Maximalstrom, welchen die Quelle lieferte, war etwa $2 \cdot 10^{-6}$ Amp. Bei konstantem Glühstrom war der Emissionsstrom auch sehr gut konstant.

Die Potentiale waren wieder wie in Fig. 1 angegeben (die Kathode fällt aus), die Kurven zeigten aber ein ganz anderes Verhalten als für Ar^+. Fig. 7 zeigt das an einem Beispiel; der Druck und der Elektrodenabstand sind für die beiden Meßreihen gleich groß. Man sieht aus dieser Figur, daß bei einer Gegenspannung von 10 Volt 85% der Ar^+-Ionen zurückgehalten werden und nur 2% der K^+-Ionen.

Für diesen Fall wurde auch berechnet, welche Kurve man nach der gaskinetischen Betrachtungsweise für elastische Kugeln von gleicher Masse und unendlich großen Elektroden bekommt. Man findet für den Teil i/I des gesamten Ionenstroms I, welcher bei einem bestimmten Potential V_P der Platte P noch auf der Platte ankommt:

$$\frac{i}{I} = 1 - D\int_0^d e^{-Dx}\sqrt{\frac{d-x}{a-x}}\,dx,$$

* A. a. O.

wobei $a = \frac{200}{200 + V_P} d$ ist; D wird berechnet aus dem experimentell von Ramsauer und Beeck* für K^+ in Ar gefundenen Wert $D_1 = 71\ \text{cm}^{-1}$ (bei 0° C). Die Werte von i wurden graphisch ermittelt und in Fig. 7 eingetragen. Bei dieser Berechnung ist angenommen, daß das Ion nach dem ersten Zusammenstoß keine weiteren Stöße mehr ausführt. Das ist jedoch gewiß nicht richtig, weil unter den Bedingungen der Fig. 7 der Abstand $d = 1{,}2 \times$ der freien Weglänge ist und die Ionen nach dem ersten Stoß im allgemeinen nicht mehr senkrecht zur Platte laufen und also noch größere Wege als d zurücklegen. Die wirkliche gaskinetische Kurve wird also noch eine beträchtlich größere Neigung als die gezeichnete haben. Man kann also schließen, daß, in Übereinstimmung mit den Harnwellschen Messungen, die Energieverluste von K^+-Ionen in Ar viel geringer sind als nach der gaskinetischen Rechnung. Die (scheinbaren) Energieverluste der Ar^+-Ionen sind zufolge der Umladungen sehr viel größer.

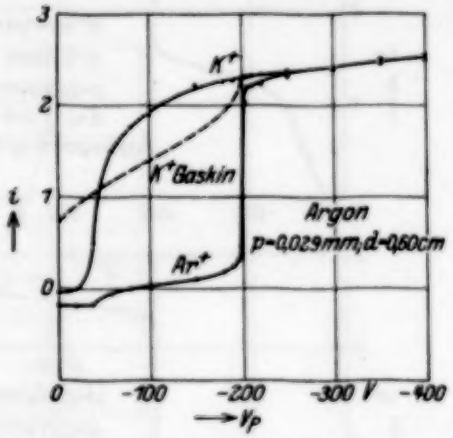


Fig. 7.

§ 6. Messungen an Ar^+-Ionen von 200 Volt in 10% Ar, 90% Ne. Auf Grund der in § 1 zitierten Beobachtungen und auch auf Grund der Messungen der §§ 4 und 5 sieht es so aus, als ob Ionen eine große Wahrscheinlichkeit für Umladung haben, wenn sie mit Atomen desselben Gases zusammenstoßen, dagegen dürfte diese Wahrscheinlichkeit gering sein, wenn das Ion und das Atom nicht demselben Gase angehören. Dies Resultat ist auch in Übereinstimmung mit einer allgemeinen Regel der Quantentheorie, daß diejenigen Übergänge eine große Wahrscheinlichkeit haben, wobei kein oder fast kein Übergang von innerer Energie in kinetische Energie (oder umgekehrt) stattfindet**.

Wir haben dies Resultat noch durch Messungen von Ar^+ in einem Gemisch von 10% Ar und 90% Ne geprüft. Bei nicht zu niedrigem Druck ist die Bogenspannung zwischen K und A (Fig. 2) kleiner als die Ionisierungs-

* A. a. O.

** Vgl. J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. 1926, S. 226. H. Kallmann und F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) 2, 207, 1929.

spannung des Neons (21,5 Volt), es werden also hauptsächlich Ar-Ionen gebildet. Selbst das würde noch der Fall sein, wenn die Bogenspannung die Ionisierungsspannung des Neons um einige Volt übersteigt*. Die Ar-Ionen bewegen sich im Raum zwischen G_2 und P durch ein Gemisch von 90% Ne und 10% Ar. Sind unsere Voraussetzungen richtig, so werden die Ar-Ionen bei den Zusammenstößen mit den Ne-Atomen fast keine

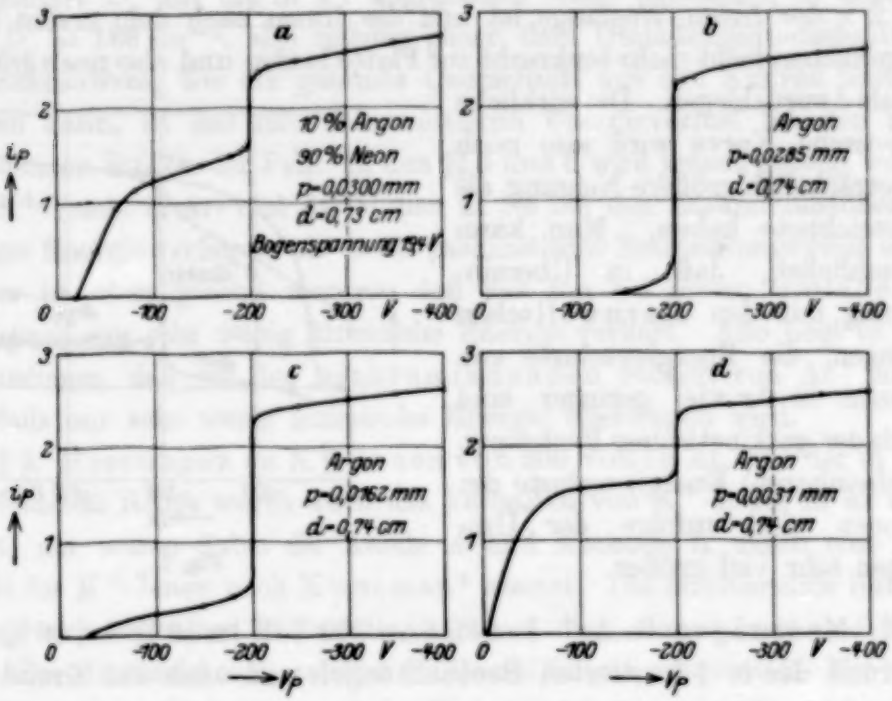


Fig. 8.

Energie verlieren; wir erwarten also, daß für den Verlauf der Kurve $i_P = f(V_P)$ hauptsächlich die Zahl der Argonatome zwischen G_2 und P maßgebend ist, und daß wir also fast dieselbe Kurve bekommen, wenn wir die Neonatome ganz fortlassen. Aus der Fig. 8 geht hervor, daß dies tatsächlich zutrifft. Die Kurven *a* und *b* zeigen den großen Unterschied für gleiche Gasdrucke der Mischung und des reinen Argons. Nun ist jedoch der gaskinetische Querschnitt des Neonatoms etwa $^1/_2$ desjenigen des Argonatoms, es ist also richtiger die Kurve *a* mit einer Kurve zu vergleichen, für welche der Argondruck nur $\left(\frac{1+\sqrt{0{,}5}}{2}\right)^2$ oder 0,7 mal so groß ist, und welche also zwischen den Kurven *b* und *c* der Fig. 8 liegt. Auch zwischen

* Vgl. K. T. Compton und C. C. van Voorhis, Phys. Rev. **27**, 724, 1926, Fig. 5.

den Kurven *a* und *c* ist der Unterschied noch sehr beträchtlich. Schließlich ist für die Kurve *d* der Argondruck nur $^1/_{10}$ des Druckes der Mischung. Die Kurven *a* und *d* haben nahezu die gleiche Form.

Bei sehr niedrigem Druck, wo die Bogenspannung größer ist, werden in der Bogenentladung mehr Neonionen gebildet und wird der Unterschied zwischen den Kurven *a* und *b* geringer.

§ 7. Messungen an Ar^+-Ionen und K^+-Ionen von 750 Volt in Ar. Als wir versuchten, auch für größere Ionengeschwindigkeiten (750 Volt) Messungen auszuführen, trat eine merkwürdige Erscheinung auf. Wie

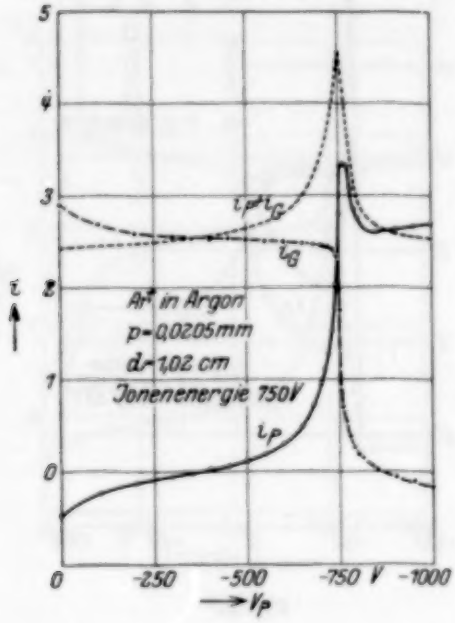


Fig. 9.

in Fig. 9 angegeben ist, zeigte der Plattenstrom i_P ein ziemlich scharfes Maximum, wenn der Raum zwischen G_2 und P feldfrei war. Das Maximum wurde größer mit P, d und der Ionengeschwindigkeit. Zu gleicher Zeit wurde der Strom i_G nach G_2 gemessen; die Summe von i_P und i_{G_2} ist die Summe des Ionenstroms, welcher durch G_2 in den Raum G_2P eintritt, und des Elektronenstroms, welcher durch G_2 diesen Raum verläßt. Bei diesem Strom $i_P + i_G$ ist das Maximum noch besser ausgeprägt als bei i_P. Die Erscheinung blieb bestehen, wenn die Stromstärke auf etwa den 150. Teil reduziert wurde — sie kann also nicht durch Raumladungen verursacht sein.

Die Erklärung für dies Maximum scheint uns die folgende zu sein. Das starke elektrische Feld zwischen G_1 und G_2 greift in den Raum zwischen G_2 und P durch. Die Ionen von 750 Volt Energie sind imstande, Argon-

atome zu ionisieren*, und die Elektronen, welche dabei entstehen, werden desto leichter von dem durchgreifenden Felde in den Raum G_1G_2 hineingezogen, je schwächer das Feld zwischen G_2 und P ist. Bei stärkeren Feldern zwischen G_2 und P bewegen die Elektronen sich entweder nach P oder nach G_2. Die Zahl der Elektronen, welche den Raum G_2P verläßt, ist also am größten, wenn dieser Raum feldfrei ist. Die Elektronen bekommen zwischen G_2 und G_1 eine große Geschwindigkeit und können, besonders unter G_1 (vgl. Fig. 2), wieder Argonatome ionisieren. Die so

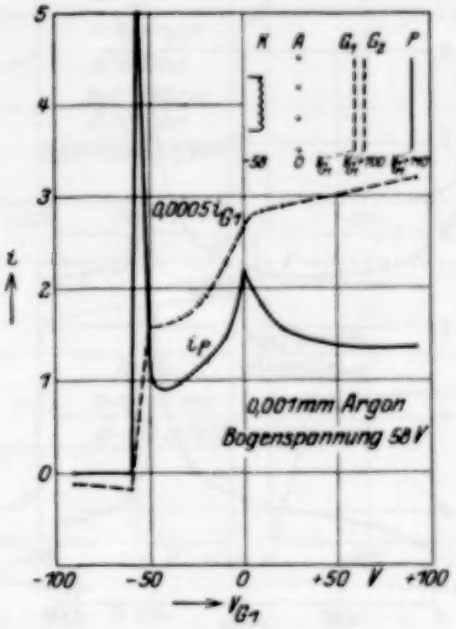


Fig. 10.

gebildeten Ionen gehen zum Teil wieder durch G_1 und G_2 usw.; auf diese Weise tritt eine beträchtliche Verstärkung des Stromes ein.

Nachträglich zeigte sich, daß auch bei einer Ionenenergie von 200 Volt dieser Effekt schon schwach auftrat, wenn $i_P + i_G$ auf die in Fig. 9 angegebene Weise aufgetragen wurde. Z. B. betrug bei $p = 0{,}019$ mm und $d = 1{,}07$ cm der Maximalwert der Abweichung 0,07 mal I, während in der Fig. 9 diese Größe 0,8 I ist. Der Wert von $p\,d$ war hier aber schon so groß, daß diese Meßreihe nicht für die Bestimmung von D_1 in Betracht kam. Bei den Beobachtungen an Ionen von 200 Volt kann der Einfluß dieses Effektes also vernachlässigt werden. Nach direkten Beobachtungen

* „Ionisierung" nennen wir den Vorgang, wobei das ursprüngliche Ion seine Ladung beibehält und außerdem ein anderes Atom ionisiert wird. Bei der „Umladung" tauschen Ion und Atom ihre Ladung aus.

von Sutton* ionisieren K^+-Ionen von 750 Volt etwa 13 mal so viel Argonatome, als K^+-Ionen von 200 Volt.

Zur Prüfung unserer Erklärung der Fig. 9 wurde auch noch eine ganz andere Schaltung der Elektroden, welche in Fig. 10 eingezeichnet ist, angewandt. Die Elektronen, bei welchen der Effekt hier auftritt, werden von der Glühkathode K emittiert. Wenn G_1 auf dem Potential von K ist, haben die Elektronen eben ihre Geschwindigkeit verloren, wenn sie auf G_1 kommen. Aus der Fig. 10 geht hervor, daß unter diesen Umständen der Elektronenstrom nach der Platte (i_p) ein scharfes Maximum zeigt. Wenn die Elektronen jedoch mit einer Geschwindigkeit von 10 Volt auf

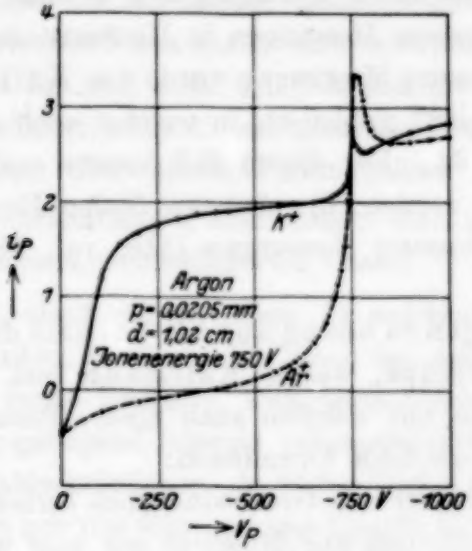


Fig. 11.

G_1 auftreffen, also bei $V_{G_1} = -48$ Volt, ist die Saugwirkung des Feldes zwischen G_1 und G_2 schon sehr viel schwächer. Ein zweites Maximum tritt auf bei $V_{G_1} = 0$; dies ist wahrscheinlich Elektronen von ionisierten Atomen zuzuschreiben.

In bezug auf die Fig. 9 sei noch folgendes bemerkt. Der Anstieg von i_p ist hier in der Nähe von $V_p = -750$ Volt sehr viel weniger schroff als in den Figuren 3 und 4 in der Nähe von $V_p = -200$ Volt. Das ist jedoch nicht einer geringeren Umladungswahrscheinlichkeit, sondern dem Auftreten des Maximums in $i_p + i_G$ zuzuschreiben, wie man aus dem Verhalten von i_G erkennt.

Schließlich wurde auch noch an K^+-Ionen von 750 Volt gemessen. Unter übrigens gleichen Umständen zeigte die K^+-Kurve ein Maximum

* R. M. Sutton, Phys. Rev. **33**, 364, 1929.

bei — 750 Volt (Fig. 11), das ungefähr ein Drittel des Maximums der Argon kurve war. Wenn unsere Erklärung richtig ist, kann man hieraus schließen, daß Ar^+-Ionen von 750 Volt unter gleichen Umständen etwa dreimal soviel Ar-Atome ionisieren, als K^+-Ionen von gleicher Energie. Die Methode gibt übrigens natürlich nur eine sehr grobe Schätzung dieses Verhältnisses.

§ 8. Vergleichung der Resultate mit denen von Kallmann und Rosen. Während unsere Messungen in Gang waren, erschienen Arbeiten von Kallmann und Rosen*, in welchen die Frage der Umladungen an verschiedenen Gasen eingehend untersucht wird. Die Methode war eine ganz andere, nämlich die des Massenspektrographen; die Schlüsse, welche die Autoren aus ihrem umfangreichen Material ziehen, sind auch mit den Resultaten unserer Messungen in Übereinstimmung.

Nach Abschluß unserer Messungen wurde von Kallmann und Rosen eine ausführliche Arbeit** publiziert, in welcher auch das Verhalten von Ar^+ in Ar behandelt ist. Für diesen Fall konnte auch der Umladungsquerschnitt bestimmt werden; die Autoren finden für D_1 den Wert 85, womit das Resultat unserer Messungen (115, vgl. Fig. 6) ziemlich gut übereinstimmt.

§ 9. Bemerkungen in bezug auf die Theorie des Durchschlags von Gasen. Die Schlüsse, welche Kallmann und Rosen aus ihren Ergebnissen ziehen und mit welchen auch unsere Resultate im Einklang sind, wollen wir hier wie folgt formulieren:

1. Ionen von 50 bis 200 Volt Geschwindigkeit verlieren bei Zusammenstößen mit neutralen Atomen und Molekeln nur sehr wenig Energie (viel weniger als nach der gaskinetischen Berechnungsweise).

2. Es besteht eine große Wahrscheinlichkeit für Umladung bei einem Zusammenstoß von Ion und Atom (Molekül), wenn die Energie, welche bei der Neutralisation des Ions frei wird, gleich oder nahezu gleich der Ionisierungsenergie des neutralen Atoms (Moleküls) ist. Das aus dem Ion entstandene neutrale Gebilde behält nahezu seine ganze kinetische Energie, und demzufolge hat das neugebildete Ion nur geringe Geschwindigkeit.

Aus den zitierten Beobachtungen ist nicht abzuleiten, was mit dem durch Umladung entstandenen neuen Atom geschieht. Es ist aber, auch auf Grund der Erfahrungen an Kanalstrahlen, wahrscheinlich, daß dies Atom (Molekül) von großer Geschwindigkeit ebenfalls bei weiteren Zu-

* H. Kallmann und B. Rosen, Naturwissensch. **17**, 707, 1929; Phys. ZS. **30**, 772, 1929; ZS. f. Phys. **58**, 52, 1929.

** H. Kallmann und B. Rosen, ZS. f. Phys. **61**, 61, 1930.

sammenstößen nur langsam seine kinetische Energie verliert*. Andererseits muß man bei der Berechnung der „Transporterscheinungen" in Gasen (innere Reibung, Wärmeleitung, Diffusion) annehmen, daß die Atome pro gaskinetischer freier Weglänge einen großen Teil ihrer Energie verlieren. Der relative Energieverlust eines Atoms würde also (bei konstant gehaltenen Werten von Weg und Dichte) mit steigender Geschwindigkeit abnehmen. Dieser Effekt ist aber bekannt aus der Weise, nach welcher die genannten Erscheinungen der inneren Reibung usw. sich (bei Teilchenenergie von maximal 0,1 Volt) mit der Temperatur ändern. Es ist uns wahrscheinlich, daß wir es hier bei Energien von 200 Volt mit einer starken Vergrößerung dieses selben Effektes zu tun haben. Dasselbe gilt wahrscheinlich für die Zusammenstöße zwischen Ionen und Atome: es ist nämlich nicht zu erwarten, daß ein langsames Ion von z. B. 0,1 Volt Energie weniger Energie beim Zusammenstoß verlieren sollte als ein neutrales Atom. Es ist unsere Absicht, zu versuchen, über diesen Punkt nähere Auskunft zu erhalten.

Aus diesen Betrachtungen sind einige wichtige Schlüsse zu ziehen über den elektrischen Durchschlag von Gasen.

1. Bei reinen, einatomigen Gasen, in welchen nur einfach geladene Ionen gebildet werden, verlieren die Ionen bei den Zusammenstößen mit Atomen fast ihre ganze Energie. Daß diese Ionen bei niedrigen Werten der Zündspannung genügend Energie bekommen würden, um zu ionisieren, ist also noch unwahrscheinlicher, als früher (vgl. § 1) angenommen wurde. Die Ionen kommen mit nur sehr geringer Geschwindigkeit auf der Kathode an; auch dann können sie jedoch, wie experimentell gezeigt worden ist**, Elektronen aus der Kathode auslösen und so Durchschlag herbeiführen.

2. Es ist gezeigt worden, daß sehr geringe Beimischungen die Zündspannung bei Edelgasen beträchtlich erniedrigen, wenn die Ionisierungsspannung der Beimischung kleiner als die Anregungsspannung der metastabilen Zustände beim Hauptgas ist***. Die metastabilen Zustände des Hauptgases ionisieren in diesem Falle die Atome der Beimischung. Die dabei entstehenden Ionen haben jedoch nur geringe Umladungswahrscheinlichkeit und können also eine beträchtliche Geschwindigkeit bekommen. Da die Zahl der aus der Kathode ausgelösten Elektronen von der Ionen-

* Dr. Holst bemerkte in einer Diskussion über diese Frage, daß die freie Weglänge, also bei hohen Temperaturen (z. B. im Innern der Sterne), wahrscheinlich eine ganz andere Größe hat als bei niedrigeren Temperaturen.

** F. M. Penning, Physica 8, 13, 1928.

*** F. M. Penning, ZS. f. Phys. **46**, 335, 1928; **57**, 723, 1929; Physica **10**, 47, 1930.

geschwindigkeit* abhängt, wirkt auch dieser Umstand in der Richtung einer niedrigen Zündspannung. Daß auch hier die Elektronen nicht in dem Gase durch die positiven Ionen gebildet werden, sondern aus der Kathode stammen, geht aus dem Umstand hervor, daß auch bei diesen Beimischungen (wenigstens in Neon) die negativen Schichten** sehr schön zu beobachten sind.

3. Bei mehratomigen Gasen und Gasgemischen sind die Umstände besonders bei hohen Werten des Funkenpotentials (Luft bei Atmosphärendruck) wieder anders. Dabei werden auch Atomionen, welche beim Zusammenstoßen sehr wenig Energie verlieren, gebildet. Ist die Totalspannung an der Funkenstrecke groß genug, so werden die Ionen wahrscheinlich auch im Gas ionisieren können, wobei dann der Durchschlag nach der Theorie Townsends stattfinden würde.

4. Die im Anfang dieses Paragraphen angestellten Überlegungen geben vielleicht auch die Erklärung einer Erscheinung, welche an Entladungen zwischen einem Zylinder und einem Draht gefunden wurde. Es zeigte sich z. B. bei Neon, daß die Zündspannung im reinen Gas den höchsten Wert hatte, wenn der Zylinder Kathode war; bei einer sehr geringen Argonbeimischung war jedoch die Spannung bei der Zündung in umgekehrter Richtung am höchsten***. Die Tabelle gibt davon ein Beispiel (Neondruck 40 mm, Durchmesser des Zylinders und des Drahtes bzw. 4,4 und 0,175 cm).

	Draht-Kathode	Zylinder-Kathode
Neon	520 Volt	720 Volt
Neon + 0,0003 % Ar	450	420

Daß die Zündspannung mit dem Zylinder als Kathode so viel stärker erniedrigt wird, als wenn der Draht Kathode ist, kann wahrscheinlich auf folgende Weise erklärt werden. Ist der Draht Kathode, so wird die Mehrzahl der Ionen an der Seite des Zylinders, wo die Feldstärke schwach ist, gebildet. Die Potentialdifferenz pro freie Weglänge ist in reinem Neon an der Zylinderoberfläche für unser Beispiel nur etwa 0,02 Volt. Auch die Zusammenstöße von fremden Ionen mit Neonatomen werden wahrscheinlich bei dieser geringen Geschwindigkeit nach den gaskinetischen Ansätzen stattfinden; die Ionen werden also die auf einer freien Weglänge gewonnene Energie beim Zusammenstoß wieder für einen großen Teil ver-

* F. M. Penning, Proc. Amsterdam **31**, 14, 1928.
** G. Holst und E. Oosterhuis, a. a. O.
*** F. M. Penning, Phil. Mag. **7**, 632, 1929.

lieren: sie können nicht in Gang kommen. Anders wird es, wenn der Zylinder Kathode ist und die meisten Ionen in der Nähe des Drahtes gebildet werden. Die dortige Potentialdifferenz pro freie Weglänge ist in reinem Neon 0,8 Volt; wahrscheinlich verlieren die fremden Ionen von dieser größeren Energie relativ viel weniger; sie bekommen also große Geschwindigkeit und erleiden dann auch bei den vielen Zusammenstößen in der Nähe des Zylinders nur geringe Energieverluste. Die Ionen kommen also mit großer Geschwindigkeit auf den Zylinder an und können aus dem Zylinder eine größere Menge Elektronen auslösen, als im ersten Falle die langsamen Ionen aus dem Draht. Wenn diese Erklärung richtig ist, erhalten wir das merkwürdige Resultat, daß die Ionen mit kleiner Geschwindigkeit auf dem Draht, wo die Feldstärke am größten ist, ankommen, und dagegen mit großer Geschwindigkeit auf dem Zylinder, wo die Feldstärke am kleinsten ist.

Zum Schluß möchten wir Herrn J. Moubis danken für seine Hilfe bei der Herstellung der Röhre.

Eindhoven, Natuurk. Labor. d. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

Das Auftreten der Neon-Funkenlinien im negativen Glimmlichte.

Von **M. J. Druyvesteyn** in Eindhoven (Holland).

(Eingegangen am 2. Mai 1930.)

Die Neon-Funkenlinien treten im negativen Glimmlicht plötzlich auf, sobald der Kathodenfall größer ist als die Anregungsspannung der Linien. In diesem Falle entstehen sie, wenn Elektronen, die ohne merklichen Energieverlust den Kathodenfall durchlaufen haben, die Neonatome gleichzeitig ionisieren und anregen.

Während man heute die Lichtemission der positiven Säule im allgemeinen als ein Anregungsleuchten auffaßt, bestehen über das negative Glimmlicht immer noch die beiden Auffassungen: Anregungsleuchten oder Wiedervereinigungsleuchten. In einer früheren Arbeit* bin ich auf Grund von Versuchen über das Nachleuchten von Glimmlampen zu dem Schluß gekommen, daß das negative Glimmlicht in Neon und Argon hauptsächlich ein Anregungsleuchten ist. Diese Auffassung kann ich für die Funkenlinien des Neons jetzt durch einen anderen Versuch bestätigen.

Ich versuchte zu bestimmen, bei welchem Wert des Kathodenfalles die Funkenlinien im Neonglimmlichte verschwinden.

Die Lampen haben als Kathode eine Eisenplatte, als Anode einen Ring, einige Millimeter vor der Platte aufgestellt, und enthalten reines Neon von 6 mm Quecksilberdruck. Um den Kathodenfall klein zu machen, wurde die Kathode mit einer Schicht von einem Alkalimetall bedeckt. Da der Unterschied zwischen dem Kathodenfall und der Brennspannung in diesem Falle wahrscheinlich sehr klein ist (einige Volt), wurde statt des Kathodenfalles die Brennspannung gemessen. Bei einer Brennspannung während der Aufnahme von bzw. 49,5 bis 50,5, 53,0 bis 53,5, 56,0, 60,0 bis 61,0 und 65,0 Volt wurde von verschiedenen Lampen eine Spektralaufnahme gemacht. Die Beleuchtungszeit war 3 bis 6 Stunden. In der Tabelle sind die niedrigsten Brennspannungen, bei welchen die Linien noch beobachtet wurden (V_{min}) und die Anregungsspannung (V_{anr}) der Linien (bei Anregung aus Ne) zusammengestellt.

Diese letzten Werte verdanke ich einer brieflichen Mitteilung von Dr. T. L. de Bruin**, dem ich auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

---

* M. J. Druyvesteyn, ZS. f. Phys. **57**, 292, 1929.

** Vgl. auch T. L. de Bruin, ZS. f. Phys. **44**, 157, 1927; **46**, 856, 1928.

Tabelle.

λ	Intensität*	V_{min}	V_{anr}
4430,9	2	60	51,5
4428,6	3	60	51,5
4397,9	2	60	—
4391,9	3	60	—
4379,5	2	60	—
4290,4	0	56	—
4233,8	1	60	51,5
4231,6	1	60 oder 56	51,5
4219,7	3	60 oder 56	51,6
4217,2	—	60	51,5
3777,2	5	50	44,4
3766,3	5	50	44,4
3734,9	3	53	44,4
3727,1	6	50	45,1
3713,1	9	50	45,0
3709,7	5	53	44,4
3694,2	9	50	44,4
3664,1	7	53	44,4

Man sieht, daß die stärksten Linien zuerst wahrgenommen werden, wenn die Brennspannung um 5,5 Volt höher ist als die Anregungsspannung der Linien. Für die schwächeren Linien ist der Unterschied 9 Volt. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß der Kathodenfall um einige Volt höher ist als die Brennspannung und daß ein Unterschied bestehen soll zwischen den Spannungen beim Auftreten und beim Wahrnehmen der Linien. Durch diese beiden Faktoren kann eben der Unterschied zwischen V_{min} und V_{anr} erklärt werden, so daß man aus den obenerwähnten Versuchen wohl schließen darf, daß die Neon-Funkenlinien zuerst auftreten, sobald der Kathodenfall höher ist als die Anregungsspannung. Hierdurch ist der Nachweis geliefert, daß diese Linien durch Ionisierung und gleichzeitige Anregung von Neonatomen entstehen.

Die anregenden Elektronen sollen mit einer kleinen Geschwindigkeit an der Kathode entstehen und den Kathodenfall ohne merklichen Energieverlust durchlaufen haben.

Für das Auftreten dieser Funkenlinien ist gewiß eine Wiedervereinigung auszuschließen, da einige dieser Linien noch bei 50 Volt auftreten, während die Ionisierungsspannung von $Neon^{++}$ 55,0 Volt ist. Zweitens treten beim Wiedervereinigungsspektrum alle Linien bei gleicher Spannung auf**.

* Die Intensitäten sind nach T. R. Merton, Proc. Roy. Soc. London (A) **89**, 447, 1914, angegeben, da diese besser mit meinen Platten übereinstimmen als die Intensitäten bei L. Bloch, E. Bloch u. G. Déjardin, Journ. de phys. **7**, 129, 1926.

** Auch kumulative Ionisierung und nachfolgende Emission eines Wiedervereinigungsspektrums von Ne^{+} muß man ausschließen, da die Ionisierungsspannung des Ne^{+} 33,5 Volt ist.

Die angegebene Methode ist bei Anwendung einiger Verfeinerungen in bestimmten Fällen für eine Messung von hohen Anregungsspannungen sehr bequem.

Aus diesen Versuchen kann man schließen, daß die Neon-Funken linien, auch bei normalen Kathodenfällen, in dem Crookesschen Dunkelraum weiter entfernt von der Kathode auftreten als die Bogenlinien*.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, März 1930.

---

* Zusatz bei der Korrektur: Inzwischen habe ich diesen Versuch gemacht. Die Kathode wurde horizontal gestellt und scharf abgebildet auf dem vertikalen Spalte des Spektrographen. Bei einer Aufnahme von 83 Volt Brennspannung, einem Strom von 0,7 mA und einem Neondruck von 0,9 mm sah man auf der Platte die Funkenlinien zuerst bei größerem Abstand der Kathode auftreten als die Bogenlinien. Dieser Effekt war gut wahrzunehmen bei den Funkenlinien 4233,8 und 4231,6 (welche nicht getrennt waren); 4219,7, 3777,2, 3766,3, 3727,1, 3713,1, 3709,7 und 3694,2.

Über einige Banden des Kohlenstoffmoleküls.

Von **G. H. Dieke** in Baltimore und **W. Lochte-Holtgreven** in Groningen.

(Eingegangen am 16. April 1930.)

Ein bisher noch nicht genauer untersuchtes Bandensystem des C_2-Moleküls wird unter hoher Dispersion photographiert und analysiert. Es ergibt sich, daß die Banden von einem $'\Pi \rightarrow {}'\Pi$-Übergang herrühren. Dies ist das erste bisher gefundene Beispiel für normale $'\Pi \rightarrow {}'\Pi$-Banden. Die Struktur ist in allen Einzelheiten, wie sie durch die Theorie gefordert wird. Es ergibt sich, daß der Endzustand der Banden sich normal verhält, während das Molekül im Anfangszustand Neigung hat, unstabil zu werden. Ein Rotationsterm des Endzustandes ist gestört. Die Banden zeigen in vieler Hinsicht große Ähnlichkeit mit den Swanbanden, so daß es wahrscheinlich ist, daß die neuen Banden die den Swanbanden entsprechenden Singulettbanden sind.

Das Licht, das von einer Entladung durch Kohlenstoff enthaltende Verbindungen ausgesandt wird, besteht im allgemeinen aus einer großen Anzahl von Banden, die schon seit den Anfängen der Spektroskopie den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen ausgemacht haben. Jedoch erst in den letzten zehn Jahren hat man mit einiger Sicherheit angeben können, von welchen Verbindungen die einzelnen Banden herrühren. Es stellte sich heraus, daß die am stärksten hervortretenden Banden von CO-, CN-, CH- und C_2-Molekülen herrühren. Dem C_2-Molekül werden zwei Bandensysteme zugeschrieben, nämlich die schon seit langem bekannten Swanbanden* und ein kürzlich von Johnson und Asundi genauer untersuchtes System**.

In der vorliegenden Arbeit soll über ein drittes System berichtet werden, das vom C_2-Molekül herrührt und auf das wir bei der Untersuchung von Entladungen in Kohlenwasserstoffen stießen. Es stellt sich heraus, daß diese Banden im Gegensatz zu den beiden anderen bekannten Systemen Singulettbanden sind. Die stärksten Banden dieses Systems sind schon früher in der Literatur erwähnt. Deslandres und d'Azambuja*** fanden die Banden in einer kondensierten Entladung durch CO und CO_2. Später

---

* Die folgenden beiden Arbeiten enthalten die ausführlichsten und neuesten Daten über die Swanbanden. 1. R. C. Johnson, Phil. Trans. (A) **226**, 157, 1927. (Ausführliche Messungen, Analyse, Experimentelles.) — 2. J. Shea, Phys. Rev. **30**, 825, 1927. (Analyse, Konstantenberechnung, Feinstruktur.) Dort findet man auch Hinweise auf die ältere Literatur.

** R. C. Johnson und R. K. Asundi, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 668, 1929.

*** H. Deslandres und d'Azambuja, C. R. **140**, 917, 1905.

fand Raffety* die Banden im Lichte eines Funkens durch flüssigen Alkohol, anscheinend ohne die Arbeit von Deslandres und d'Azambuja zu kennen. Beide Autoren begnügen sich mit der Angabe der Wellenlänge der Köpfe der stärksten Banden, und ein Versuch, die Struktur der Banden zu erforschen oder den Träger festzustellen, scheint bisher nicht gemacht zu sein.

Experimentelles.

§ 1. Lichtquelle. Die Banden wurden in der Hauptsache in einer kondensierten Entladung in Acetylen beobachtet. Das Entladungsrohr bestand aus einer ungefähr 85 cm langen und 2 cm weiten horizontalen Röhre, die an dem einen Ende durch ein aufgekittetes Quarzfenster abgeschlossen war. Seitlich waren zwei U-förmig gebogene Röhren angeschmolzen, die die zylinderförmigen Aluminiumelektroden enthielten. Das Gas strömte während des Experimentes in der Mitte des horizontalen Teiles ein und wurde bei der einen Elektrode weggepumpt. Diese Art der Gaszufuhr erwies sich nach einigen Versuchen mit anderer Anordnung als die praktischste. Das Acetylengas wurde durch Auftröpfeln von Wasser auf Calciumcarbid entwickelt, in einer Mischung von Kaliumbichromat und Kieselgur von Verunreinigungen befreit und schließlich durch Durchleiten durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Es wurde dann ohne Zwischenschaltung einer Kapillare direkt in die Entladungsröhre eingeleitet, da der Strömungswiderstand in den Röhren mit Phosphorpentoxyd genügend groß war, um eine langsames und gleichmäßiges Einströmen zu gewährleisten.

Die elektrische Energie wurde von einem 10000 Volt-5 kW-Transformator geliefert. Die Kapazität parallel mit der Entladungsröhre betrug meist ungefähr 9000 cm und die Funkenstrecke in Serie mit der Röhre war einige Millimeter lang.

Sobald die kondensierte Entladung durch die Röhre geht, bildet sich ein bräunlich schwarzer Niederschlag an der Umgebung der Stelle, wo das Gas einströmt, ein Zeichen dafür, daß das Acetylen dort zersetzt wird. An dieser Stelle wird ein intensives grünes Licht ausgesandt, worin im Taschenspektroskop besonders intensiv die Swanbanden hervortreten. Im übrigen Teile der Röhre hat die Entladung eine viel weißlichere Farbe, und darin treten die Swanbanden viel mehr hinter Wasserstofflinien zurück. Der Niederschlag ist dort auch viel weniger stark. Für die Untersuchung

* C. W. Raffety, Phil. Mag. **32**, 546, 1916. Wir sind Herrn Johnson für einen Hinweis auf diese Arbeit zu Dank verpflichtet.

der uns interessierenden Singulettbanden war die Stelle beim Einfluß des Gases am geeignetsten, da sie, wie die Swanbanden, dort am intensivsten sind. Der schwarze Niederschlag, der sich an den Glaswänden niedersetzte, blätterte bald ab und konnte durch einen starken Gasstrom bei einer gleichzeitigen besonders starken Entladung in die Ansatzröhren geblasen werden, die die Elektroden enthalten. Trotzdem würde sich in ziemlich kurzer Zeit eine solche Menge dieses Niederschlages vor dem Quarzfenster ansammeln, daß dadurch der Lichtweg vollkommen versperrt werden würde. Um dies zu vermeiden, war ein drittes Ansatzrohr direkt vor dem Quarzfenster angebracht, worin dieser Niederschlag fiel. Dadurch blieb das Quarzfenster vollkommen frei. Aus dem Obengesagten ist deutlich, daß sich das Quarzfenster nicht zu dicht bei der Stelle befinden darf, wo das Gas eintritt und die größte Schwärzung auftritt, weil es sonst auch beschlagen und häufiges Reinigen nötig sein würde.

Es ist für einen guten Betrieb der Röhre unbedingt nötig, daß ein kontinuierlicher, kräftiger Gasstrom in die Röhre einfließt. Durch die Zersetzung des Acetylens wird nämlich der Gasdruck stark verringert, so daß die Entladung bald aufhört, wenn nicht genügend Gas zuströmt. Ist der Gasstrom zu schwach, dann leuchtet die Röhre eben auf und erlöscht unmittelbar wieder, weil der Druck zu niedrig wird. Nach einigen Sekunden ist wieder genügend Gas zugeströmt, so daß der Strom wieder für einen Augenblick passieren kann. Dies wiederholt sich in regelmäßigen Zeitabschnitten, selbst wenn die Röhre vollkommen von der Pumpe abgeschlossen ist.

Wir haben dieselbe Entladungsform auch in anderen Kohlenwasserstoffen versucht (in Benzol und Cymol) und im wesentlichen dieselben Resultate erhalten. Weitere Versuche mit anderen Gasen, um den Mechanismus der Entladung weiter aufzuklären, sind im Gange.

§ 2. Beobachtungen. Das Spektrum der oben beschriebenen Entladung zeigt mit großer Intensität die CH-Banden bei 4300, 3900, 3143 Å, und weiter noch einige Banden bei noch kürzeren Wellenlängen, die auch ihrer Struktur nach wahrscheinlich dem CH-Molekül zugeschrieben werden müssen. Weiter sind die Swanbanden mit großer Intensität vertreten, und schwächer die weiter unten genauer zu beschreibenden Singulettbanden. Außerdem findet man neben Atomlinien von H und C noch einige schwächere Banden, worauf wir in einer folgenden Verhandlung näher eingehen zu können hoffen.

Falls das Acetylengas ungenügend gereinigt ist, treten viele andere Banden oft mit einer solchen Intensität auf, daß sie die Singulettbanden

fast vollständig verdecken. Wenn Spuren von Wasserdampf vorhanden sind, kommt die OH-Bande bei λ 3046 stark zum Vorschein, und das Aussehen des weiteren Spektrums wird ganz durch die CO-Banden beherrscht. Die Swanbanden sind verhältnismäßig schwach, die Singulettbanden gar nicht mehr zu erkennen. Bemerkenswert ist, daß bei Anwesenheit von Sauerstoff die Linien des Quecksilbers, das von der Diffusionspumpe herrührt, sehr stark sind, während sie unter den Bedingungen, die für die Entwicklung der C_2-Banden am günstigsten sind, nur äußerst schwach oder ganz abwesend sind.

Etwas Stickstoff in der Entladungsröhre hat neben dem schwachen Auftreten von NH-Banden das Erscheinen der CN-Banden zur Folge. Die Cyanbandengruppe bei λ 3883 verdeckt dann die Hauptbande 3852 der C_2-Singulettbanden, und die Cyangruppe bei 4216 reicht unter Umständen über die C_2-Banden bei 4102 hin. Darum ist es wichtig, das Acetylengas so viel wie möglich frei von Stickstoff zu haben. Auf einigen unserer Aufnahmen ist keine Spur der Cyanbanden zu sehen, aber im allgemeinen scheint es bei unserer Art der Gasentwicklung schwierig zu sein, Spuren von Stickstoff, die im Calciumcarbid absorbiert zu sein scheinen, ganz zu vermeiden. Solange sie so gering sind, daß die Intensität der Cyanbanden bedeutend schwächer ist als die der C_2-Singulettbanden, stören sie aber nicht.

Auf allen unseren Platten treten die Singulettbanden immer zusammen mit den Swanbanden auf, und zwar scheint das Intensitätsverhältnis der beiden Systeme, soweit sich das nach den ganz rohen Schätzungen beurteilen läßt, einigermaßen konstant zu sein. Da, wie oben erwähnt wurde, die Singulettbanden gerade dann am besten zum Vorschein kommen, wenn Verunreinigungen so viel wie möglich abwesend sind, liegt es nahe, diese Banden wie die Swanbanden dem C_2-Molekül zuzuschreiben. Das ist auch in Einklang mit den älteren Beobachtungen von Deslandres und d'Azambuja, die die Banden in CO fanden, wodurch also eine Kohlenwasserstoffverbindung ausgeschlossen ist. Dr. Johnson* teilt uns mit, daß er die Banden auch in einer Entladungsröhre mit Kohleelektroden in einem Gemisch von etwas Wasserstoff und Argon unter verhältnismäßig hohem Druck und in einem Kohlebogen in einer Wasserstoffatmosphäre erhalten hat, also in Lichtquellen, die auch die Swanbanden mit großer Intensität liefern. Wie die Erfahrung bei vielen Bandenspektren gelehrt hat, darf man jedoch diesen experimentellen Argumenten nicht allzu viel Beweis-

* Vgl. Nature **125**, 89, 1930.

kraft zusprechen. Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, führt aber auch die Analyse der Struktur der Banden mit fast vollkommener Sicherheit zu dem Resultat, daß sie vom C_2-Molekül ausgesandt werden.

Es wurde oben erwähnt, daß alle bis jetzt bekannten Beobachtungen dafür zu sprechen scheinen, daß die Singulettbanden immer zusammen mit den Swanbanden auftreten. Ihrer geringeren Intensität und dem Umstand, daß sie bei geringen Verunreinigungen durch andere Banden verdeckt werden, mag es zuzuschreiben sein, daß sie bisher übersehen wurden. Die Swanbanden sind jedoch auch im Spektrum von Kohlenwasserstoffe enthaltenden Flammen beobachtet worden, während alle uns zugänglichen Photographien* des Spektrums solcher Flammen keine Spur der Singulettbanden zeigen. Es sind hier Versuche im Gange, um diesen Punkt aufzuklären, um also festzustellen, ob die Anregungsbedingungen für die Singulettbanden und die Swanbanden im wesentlichen dieselben sind.

Es ist interessant, aus der Intensitätsverteilung in den Banden Schlüsse auf die Temperatur der Lichtquelle zu ziehen. Obwohl für genauere Angaben quantitative Intensitätsmessungen nötig sind, lassen sich einige rohe Schätzungen machen. Johnson hat gefunden, daß die Swanbanden im Kohlebogen eine vollständig andere Intensitätsverteilung haben als in der Entladungsröhre, und dieser Unterschied findet seine Erklärung darin, daß das Gas in der Entladungsröhre eine viel tiefere Temperatur hat als im Bogen. Die Aufnahmen der Swanbanden, die wir mit der kondensierten Entladung in Acetylen erhielten, zeigen ein Aussehen, das viel mehr dem Aussehen der Banden im Bogen gleicht, als dem Aussehen der von Johnson in der Entladungsröhre mit Argon erhaltenen Banden. Jedoch zeigt sich, daß die Temperatur niedriger sein muß als im Bogen, aber bedeutend höher als in einer gewöhnlichen Entladungsröhre. Wahrscheinlich wird also die Temperatur des Gases durch den Zerfall des Acetylens erhöht. Es wäre von vornherein nicht ausgeschlossen, daß die verschiedenen Molekülarten, die durch verschiedene Prozesse geformt werden und vielleicht ausstrahlen, bevor sie Gelegenheit haben, durch Stöße ihre Rotationsenergie an die der Umgebung anzugleichen, verschiedene Temperaturen zeigen. Unsere Beobachtungen sind zu grob, um darüber etwas genaueres sagen zu können, aber es zeigt sich, daß auch die anderen Banden, die auftreten, eine Temperatur haben, die zwischen der Temperatur einer gewöhnlichen Entladungsröhre und der eines Bogens liegt. Dies ist bei den Cyanbanden zu sehen, und deutlicher noch bei den CH-Banden. Hulthén hat die CH-Banden im Spektrum eines Acetylenluftgebläses

* Vgl. z. B. die Reproduktionen bei Raffety, l. c.

untersucht. Es zeigt sich, daß auf unseren Spektrogrammen die CH-Banden einige Linien mehr haben, als Hulthén angibt, woraus geschlossen werden kann, daß die Temperatur in unserer Entladungsröhre nicht viel von der Temperatur des Acetylenluftgebläses verschieden sein kann.

§ 3. Spektrographen. Obwohl die Intensität der Singulettbanden bedeutend geringer ist als die der Swanbanden, war die Lichtstärke der Entladung doch ausreichend, um mit etwa achtstündiger Belichtungszeit kräftige Aufnahmen in der zweiten Ordnung eines Konkavgitters* von 6,5 m Krümmungsradius zu erhalten. Wir erhielten die stärksten Teile auch mit genügender Intensität in der vierten Ordnung. Jedoch wurde von diesen Aufnahmen weiter kein Gebrauch gemacht, da sie nur unvollständig waren und ein Vergleichsspektrum fehlte.

Die Platten wurden in der gewohnten Weise unter dem Komparator gemessen, und zwar jede Linie viermal. Die Übereinstimmung der Werte zeigte, daß die relative Meßgenauigkeit wenige Tausendstel Ångströmeinheiten betragen muß. Da das Eisenvergleichsspektrum der Bequemlichkeit halber vor oder nach der Aufnahme angebracht wurde, wird, obwohl dabei alle möglichen Vorsorgsmaßregeln genommen wurden, die absolute Genauigkeit der Wellenlängenmessungen etwas geringer sein. In der 3600-Gegend ist die Genauigkeit der Wellenlängenmessungen etwas geringer.

Die Aufnahmen, die zum Studium der geeignetsten Entladungsbedingungen dienten und um eine Übersicht über das Spektrum zu erhalten, wurden mit dem großen Hilger-Quarzspektrographen (E 1) gewonnen.

---

* Das Gitter, das für die Aufnahmen benutzt wurde, war von Wood hergestellt und lieferte, wenn etwa 2 cm am Rande abgedeckt wurden, Linien von guter Schärfe und Definition. Die Aufstellung des Gitters war im wesentlichen der Paschenschen Aufstellung des Tübinger Gitters nachgebildet, und ich bin Herrn Prof. E. Back für Ratschläge und die Erlaubnis, die Tübinger Aufstellung genau zu besichtigen, sehr zu Dank verpflichtet. Bei unserer Aufstellung war vor allem großer Wert auf große Stabilität und Bequemlichkeit der Handhabung gelegt. Kontrollaufnahmen zeigten, daß Erschütterungen durchaus keinen Einfluß haben, obwohl der Untergrund und die Umgebung in dieser Hinsicht sehr ungünstig sind. Dies ist vor allem der von Prof. Coster beim Bau des Laboratoriums geplanten Konstruktion des Kellers, worin sich das Gitter befindet, zu verdanken. Das Fundament ist ein 15 m langer, 9,25 m breiter und 30 cm dicker Betonklotz, der auf einer Kiesunterlage von 50 cm Dicke ruht und höchstens nur als Ganzes Schwingungen ausführen kann. Die darauf errichteten Wände sind vom Rest des Laboratoriums vollständig frei, so daß Erschütterungen im übrigen Laboratorium nicht auf den Gitterraum übertragen werden können. Die Lichtquelle befindet sich außerhalb des Raumes, so daß die Temperatur im Gitterraum auch ohne Anwendung eines Thermostaten genügend konstant bleibt. Gitter und Aufstellung wurden bei der vorliegenden Arbeit zum ersten Male gebraucht. G. H. D.

Die Analyse der Banden.

§ 4. Die Rotationsstruktur der Banden. Das uns hier interessierende Bandensystem besteht aus den vier Gruppen bei 4102, 3852, 3607 und 3396 Å mit nach Violett abschattierten Banden. Davon ist die Gruppe bei 3852 die intensivste und besteht aus der starken $0 \longrightarrow 0$-Bande mit dem Kopfe bei 3852 Å und der viel schwächeren $1 \longrightarrow 1$-Bande bei 3826 Å. Sieben davon sind genauer untersucht worden. Sie sind in der Tabelle 5 am Ende der Arbeit aufgeführt. Die Kanten der übrigen Banden findet man in Tabelle 2. Die Struktur der Bande λ 3852 ist deshalb besonders übersichtlich und schon bei einer flüchtigen Betrachtung der Platten leicht zu erkennen. Die Linien sind einfach und scharf. Es ist nur ein P-Zweig und R-Zweig vorhanden, und zwar fällt unmittelbar auf, daß die aufeinanderfolgenden Linien eines Zweiges nicht eine gleichmäßig durchlaufende Reihe formen, sondern abwechselnd etwas nach Rot und Violett verschoben sind. Weiter läßt die intensive Bande 3852 deutlich erkennen, daß drei Linien in der Umgebung des Bandenursprungs ausfallen. Diese Eigenschaften lassen unmittelbar erkennen, daß wir es hier mit einem $'\Pi \longrightarrow {}'\Pi$-Übergang zu tun haben. Ein solcher Übergang hat nämlich folgende Eigenschaften:

1. Für größere Werte des Totalimpulses j ist nur ein P- und R-Zweig vorhanden. (Dies ist der Fall für alle Übergänge, wobei die Projektion des Elektronenimpulses auf die Kernverbindungslinie unverändert bleibt.)

2. Für kleine Werte von j ist auch ein Q-Zweig vorhanden, dessen Intensität im Verhältnis zum P- und R-Zweig wie j^{-2} abnimmt*.

3. In der Nähe des Bandenursprungs fallen drei Linien aus, da sowohl für Beginn und Endzustand $j \geqq 1$ sein muß. Für einen $'\Sigma \longrightarrow {}'\Sigma$-Übergang würde nur eine, für einen $'\Delta \longrightarrow {}'\Delta$-Übergang fünf Linien ausfallen.

4. Die Linien zeigen alle eine ungefähr mit $j(j+1)$ zunehmende Dublettaufspaltung, die von der Wechselwirkung des Elektronenbahnimpulses mit der Rotation herrührt.

5. Wenn das Molekül aus zwei gleichen Kernen besteht, fällt abwechselnd die violette und die rote Dublettkomponente aus, falls die Kerne keinen Eigenimpuls haben. Ist ein Eigenimpuls vorhanden, dann sind diese Dublettkomponenten wohl vorhanden, aber mit geringerer Intensität.

6. Abweichungen vom Deslandresschen Gesetz für kleine Werte von j treten nicht auf. (Außer in den Fällen, worin wie bei H_2 und He_2 die Wechselwirkung des Bahnimpulses mit der Rotation außergewöhnlich groß ist und dadurch die Banden eine vollkommen abnormale Struktur zeigen.)

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **29**, 391, 1927.

Offenbar sind dies gerade die oben genannten Eigenschaften der empirischen Struktur der Banden. Hierzu sind noch einige Bemerkungen zu machen. Die unter 4 und 5 gemachten Eigenschaften bewirken die oben genannte Verschiebung aufeinanderfolgender Linien abwechselnd nach Rot und nach Violett. Die Tatsache, daß die anderen Dublettkomponenten vollständig ausfallen, zeigt deutlich, erstens daß das Molekül aus zwei gleichen Kernen bestehen muß, zweitens daß die Kerne keinen Eigenimpuls besitzen. Hierdurch bleibt keine andere Möglichkeit als C_2 für den Träger der Banden übrig, denn dies ist das einzige Molekül, das diese Eigenschaften besitzt und gleichzeitig mit den experimentellen Bedingungen für das Auftreten der Banden vereinbar ist.

Unter 2 ist angegeben, daß die Theorie für kleine Werte von j außer dem P- und R-Zweige auch einen Q-Zweig fordert. Es seien hier die nach den bei Mulliken, l. c., angegebenen Formeln berechneten relativen Intensitäten der ersten Linien der drei Zweige angegeben. Vom Boltzmannfaktor $e^{-\frac{E}{KT}}$, der die Intensität der höheren Linien herabdrückt, aber für kleine Werte von j noch nicht viel von Eins verschieden ist, ist dabei abgesehen.

j	1	2	3	4	5
$P(j)$	—	1,50	2,67	3,75	4,80
$R(j)$	1,50	2,67	3,75	4,80	5,83
$Q(j)$	1,50	0,83	0,58	0,45	0,37

Nun ist die mit 1,50 bezeichnete Intensität der ersten Linie des R- und P-Zweiges gerade ausreichend, um bei den stärksten Banden λ 3852 und 4102 einen gut wahrnehmbaren und meßbaren Eindruck auf der Platte

Tabelle 1. Q-Zweige der Banden λ 4102 und 3852.

j	λ	J	ν	Bemerkungen
		λ 4102		
1	4099,643	1	24 385,51	
2	99,534	0	386,16	
3	99,350	(4)	387,25	P 19
4	99,100	0	388,74	
5	98,770	(4)	390,70	P 20
		λ 3852		
1	3849,578	3	25 969,52	
2	49,472	1	970,25	
3	49,306	(5)	971,37	P 21
4	49,133	0	972,52	

hervorzurufen. Wir müssen also erwarten, daß wir den Q-Zweig nicht weiter als das dritte oder vierte Glied auf den Aufnahmen verfolgen können. Die Aufnahmen zeigen nun in der Tat einen derartigen kurzen Q-Zweig, der in der vorstehenden kleinen Tabelle gegeben ist.

Die Linien liegen genau an der berechneten Stelle, und auch die Intensitätsverhältnisse stimmen ungefähr, soweit man dies nach den rohen Schätzungen beurteilen kann. Vor allem ist Q (1) bedeutend stärker als Q (2), wie es die Theorie auch fordert.

Für derartige kurze Q-Zweige bei Übergängen, wo die Komponente des Bahnimpulses in der Richtung der Kernverbindungslinie unverändert bleibt, sind bisher nur sehr wenige Beispiele bekannt. Unser Fall bildet zugleich eine schöne Bestätigung der theoretischen Vorhersagen und einen Beweis für die Richtigkeit der hier gegebenen Deutung.

§ 5. Schwingungsschema. In der Tabelle 2 ist die Zuordnung der Schwingungsquantenzahlen gegeben. Sie wird durch die in der Tabelle 4 aufgeführten Kombinationsbeziehungen sichergestellt. In der Tabelle 2 ist die Wellenlänge der Kanten und die Frequenz der Nullinien angegeben. Die Intensitätsverteilung über die verschiedenen Banden des Systems ist derartig, daß über die absoluten Werte der Schwingungsquantenzahlen v* kaum ein Zweifel bestehen kann.

Tabelle 2. Schwingungsschema.

v' \ v''	0	1	2	3	4
0	3852,1 (10) 25 969,18	4102,3 (9) 24 384,96			
1	3607,3 (8) 27 733,54	3825,6 (5) 26 149,45	4062,2 (6) 24 589,68		
2	3399,8 (5)	3592,9 (7) 27 845,86		4041,9 (4) 24 750,35	
3		3398,1 (5)	3587,6 (5)		4026,9 (1)

Gegeben: Wellenlänge des Kopfes, Intensität, Schwingungszahl der Nulllinie. Die Intensitäten sind (mit geringfügigen Abänderungen) die nach Johnson, weil bei ihm die Entladungsbedingungen günstiger für die Ausbildung der Kanten sind.

Die Bande 4026,9 wurde nur von Johnson beobachtet.

* An Stelle des bisher üblichen n für die Schwingungsquantenzahl, das jetzt für die Hauptelektronenquantenzahl gebraucht werden soll, wird hier in Übereinstimmung mit anderen Bandenspektroskopikern v gebraucht.

§ 6. Konstanten. Die Rotationsterme der Banden können mit großer Genauigkeit durch die Formel

$$F(j) = Bj(j+1) - \beta(j+\tfrac{1}{2})^4$$

dargestellt werden. Wenn die durch die Wechselwirkung zwischen Elektronenbahnimpuls und Rotation bedingte Aufspaltung klein ist, bedeutet hierin $B = \frac{h}{8\pi^2 J}$ (J effektives Trägheitsmoment) und $\beta = \frac{2B^3}{\omega^2}$ (ω Kernschwingungsfrequenz). Die Konstanten wurden mit Hilfe der in Tabelle 4 gegebenen Termdifferenzen für die verschiedenen Schwingungszustände berechnet, und zwar wurden die Werte von etwa $j = 15$ bis $j = 50$ benutzt, wobei sorgfältig darauf geachtet wurde, daß Linien, die mit anderen zusammenfallen, oder deren Wellenlängen aus einem anderen Grunde verdächtig erschienen, bei der Berechnung ausgeschlossen wurden. Die so erhaltenen Werte der Konstanten sind in der Tabelle 8 aufgeführt. Die Werte, die sich auf die Dublettkomponente mit ungeraden Werten von j beziehen, sind durch den Index a, die für gerade j mit b bezeichnet.

Tabelle 3. Rotationskonstanten.

v	Anfangszustand				Endzustand			
	B_a	$\beta_a \cdot 10^6$	B_b	$\beta_b \cdot 10^6$	B_a	$\beta_a \cdot 10^6$	B_b	$\beta_b \cdot 10^6$
0	1,7732	7,11	1,7740	7,17	1,6083	6,57	1,6085	6,58
1	1,7477	7,61	1,7490	7,82	1,5909	6,46	1,5911	6,44
2	1,7184	9,19	1,7189	9,08	1,5735	(6,51)*	1,5737	6,48
3	—	—	—	—	1,5564	(6,51)*	1,5566	(6,51)*

Mit diesen Konstanten lassen sich die Termdifferenzen innerhalb der Grenzen der Messungsfehler darstellen. Für die Lage der Linien selbst, die für kleine Änderungen in den Konstanten viel empfindlicher ist, ergeben sich bei einigen Banden kleine systematische Abweichungen, während bei den besten gemessenen Banden die Übereinstimmung sehr befriedigend ist. Die kleinen Abweichungen würden durch geringfügige Änderungen in den Konstanten wahrscheinlich auch vollständig beseitigt werden können. Davon wurde aber abgesehen, da die Termformel unter anderem wegen der Aufspaltung der Terme nicht mit absoluter Genauigkeit gelten kann. Die Art der Abweichungen hängt von der Natur des Elektronenterms ab, über

* Wegen der zahlreichen Überlagerungen konnte für diese Zustände kein zuverlässiger Wert von β berechnet werden. Deshalb wurde zur Berechnung von B und ν_0 der Mittelwert von β für die übrigen Zustände benutzt.

den noch nichts bekannt ist. Jedenfalls sind sie in erster Näherung proportional $j(j+1)$. Dies hat zur Folge, daß die Werte von B, die man berechnet, für die beiden Komponenten etwas verschieden sind*. Die Abweichungen sind größer für den Anfangszustand als für den Endzustand, und dies bedeutet, daß die Kopplung des Bahnimpulses an die Kernverbindungslinie kleiner ist, wenn das Elektron in der angeregten Bahn ist. Dies ist zu erwarten und stimmt mit den bei anderen Molekülen, besonders beim Heliummolekül erhaltenen Resultaten überein.

Von einer Berechnung der Konstanten a, die die Größe der Kopplung des Bahnimpulses an die Kernverbindungslinie angibt, ist abgesehen, da dafür spezielle Annahmen über die Natur der Terme nötig wären. Auch sind die Unterschiede von B_a und B_b so klein, daß sie etwas von der Art, in der die Konstanten berechnet werden, abhängen.

Es zeigt sich, daß die Konstanten für den Endzustand sich verhalten, wie man es für einen stabilen Molekülzustand erwarten muß. Der Wert von β ist angenähert unabhängig von v. Die Schwankungen müssen den Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden, wofür β sehr empfindlich ist. Die Werte von B hängen mit großer Genauigkeit linear von v ab, wie es die Theorie verlangt**. Wenn wir schreiben

$$B = B_0[1 - \gamma(v + \tfrac{1}{2})],$$

dann ist (für den b-Zustand)

$$B_0 = 1{,}6172, \qquad \gamma = 0{,}1076.$$

Der Anfangszustand zeigt ein anderes Verhalten. Die Werte von B nehmen stärker als linear mit v ab und die Werte von β nehmen mit v stark zu. Das Verhalten der a- und b-Werte stimmt hierin vollkommen überein, und da sie vollständig unabhängig voneinander berechnet wurden, kann über die Realität dieser Eigenschaft kaum gezweifelt werden. Sowohl das Verhalten von B und β bei zunehmendem v deutet darauf hin, daß das Molekül im Anfangszustand durch die Kernschwingungen und Rotation stärker deformiert wird als ein normales stabiles Molekül.

Diese Tatsachen spiegeln sich auch in der Abhängigkeit der Schwingungsenergie von der Schwingungsquantenzahl wieder. Die Differenzen

---

* Man findet eine ausführliche Diskussion dieser Fragen für das Heliummolekül, wo derartige Abweichungen bedeutend größer sind, bei G. H. Dieke, ZS. f. Phys. **57**, 71, 1929.

** A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 289, 1920; E. Fues, Ann. d. Phys. **30**, 367, 1926.

zwischen den aufeinanderfolgenden Werten der Schwingungsenergie mit den zweiten Differenzen sind für den Endzustand

1584,16	1559,77	1535,74	(1503,8)
24,39	24,03	(31,9)	

und für den Anfangszustand

1764,43	1696,41	(1595,2)
68,02	(101,2)	

Die eingeklammerten Werte rühren von den Banden her, wovon nur Kantenmessungen vorliegen und sind bedeutend ungenauer.

Beim Endzustand sind die zweiten Differenzen gut konstant und haben die normale Größenordnung. Die Abweichungen des Wertes 31,9 ist wahrscheinlich ganz dem Umstand zuzuschreiben, daß er von Kantenmessungen herrührt. Die Schwingungsenergie des rotationslosen Moleküls im Endzustand kann deshalb mit guter Genauigkeit durch die Formel

$$1608{,}31\,(v+\tfrac{1}{2}) - 12{,}10\,(v+\tfrac{1}{2})^2$$

dargestellt werden.

Beim Anfangszustand sind erstens die zweiten Differenzen bedeutend größer und zweitens auch nicht mehr angenähert konstant. Beide Tatsachen deuten darauf hin, daß die Abweichungen der Kernschwingungen von harmonischen Schwingungen ganz bedeutend ist, und daß das Molekül bei noch stärkeren Kernschwingungen wahrscheinlich bald unstabil werden wird. Das ist in guter Übereinstimmung mit dem, was wir aus den Konstanten der Rotationsterme abgelesen haben.

§ 7. Störungen. Die Anwesenheit von Störungen im Verlauf der Bandenlinien ist im allgemeinen imstande, interessante Aufschlüsse über die Struktur des Moleküls zu geben. Wir haben mit Sicherheit nur eine Störung auffinden können, und zwar für den Term mit $v = 1$ und $j = 36$ des Endzustandes. Dieser Term ist 0,44 cm^{-1} nach unten hin verschoben. In linienreichen Bandenspektren ist es nicht immer leicht, kleine Störungen einwandfrei nachzuweisen, da man nie sicher sein kann, daß die Tatsache, daß eine Linie nicht genau an der erwarteten Stelle gefunden wird, nicht durch die zufällige Überlagerung einer anderen Linie vorgetäuscht wird. In unserem Falle ist die Realität der Störung aber außer Zweifel, da sie an sechs verschiedenen Linien beobachtet werden kann, nämlich an den Linien P (36) und R (36) der Banden 4102, 3826 und 3593. Die Störung besteht darin, daß nur die eine Linie normal, wenigstens ist eine mögliche

Verschiebung so klein, daß sie nicht sicher nachgewiesen werden kann. Es ist ziemlich sicher, daß, wenn andere Terme mit $j < 50$ selbst um einen bedeutend kleineren Betrag gestört wären, diese Störung sicher entdeckt sein würde. Für $j > 50$ sind die Linien nicht mehr mit derselben Sorgfalt auf Störungen hin untersucht worden und wegen der geringeren Intensität könnte sich eine kleinere Störung leichter der Aufmerksamkeit entziehen. Größere Störungen würden aber sicher bemerkt worden sein.

Die oben erwähnte Störung ist darum besonders interessant, weil ein Rotationsterm des Endzustandes gestört ist. Bei allen bisher bekannten Störungen dieser Art waren immer ein oder mehrere Rotationsterme des Anfangszustandes gestört. Die Theorie der Störungen, die in einigen Fällen eine gute empirische Bestätigung erfahren hat, fordert, daß in der Nähe des gestörten Terms ein anderer mit dem gleichen Werte von j liegt. Wir müssen also erwarten, daß in der Nähe des unteren Elektronenterms unserer Banden ein weiterer Elektronenterm des Singulettsystems liegt.

§ 8. Zusammenhang mit den Swanbanden. Die im Eingang erwähnten beiden anderen Bandensysteme des C_2-Moleküls sind beides $^3\Pi \rightarrow {}^3\Pi$-Übergänge. Das von Johnson und Asundi untersuchte System (sogenannte „High pressure carbon bands") ähnelt durchaus nicht den in der vorliegenden Arbeit genauer untersuchten Singulettbanden. Dagegen stimmen die Eigenschaften der Swanbanden in vielen Punkten mit den Singulettbanden überein. Zuerst fällt auf, daß die Intensitätsverteilung über die verschiedenen Banden des Systems bei den Swanbanden und den Singulettbanden fast genau dieselbe ist, wie ein Vergleich der folgenden kleinen Tabelle mit unserer Tabelle 2 zeigt.

Intensitätsverteilung in den Swanbanden (nach Johnson).

n' \ n''	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	10	7	3						
1	9	6	6	4					
2	2	8	1	5	3	1			
3		4	7		4	3	1		
4			5	4		2	2	2	
5					2			1	2

Man muß bedenken, daß in beiden Fällen die Intensitätsangaben nur auf rohen Schätzungen beruhen. Weiter sind die Swanbanden bedeutend stärker als die Singulettbanden, so daß bedeutend mehr Banden beobachtet werden können. Der allgemeine Intensitätsverlauf ist in beiden Fällen aber derselbe. Man beobachte besonders die schnell abbrechende

mit der $0 \longrightarrow 0$-Bande beginnende Hauptdiagonale. Die mit der $0 \longrightarrow 2$-Bande beginnende Diagonale kann bei Singulettbanden nicht beobachtet werden, da diese Banden, wenn sie vorhanden sind, von der viel stärkeren Swangruppe bei λ 4382 verdeckt werden.

Die Ähnlichkeit der beiden Systeme erstreckt sich noch weiter. Zwar sind die Konstanten für die Swanbanden bei weitem nicht mit derselben Genauigkeit und Vollständigkeit bekannt wie für die Singulettbanden, aber trotzdem lassen sich gewisse gemeinsame Züge erkennen. Es seien hier die Konstanten für die Swan- und die Singulettbanden einander gegenübergestellt.

	Swanbanden		Singulettbanden	
	Anfangszustand	Endzustand	Anfangszustand	Endzustand
B	1,7495	1,6260	1,7732 1,7740	1,6260 1,6085
$\beta \cdot 10^6$	6,87	6,50	7,11 7,17	6,57 6,58
$J \cdot 10^{40}$	15,84	17,03	15,62	17,22
$\overline{\omega}$	1752,4	1618,1	1764,43	1584,16
ν_0	19 373,87		25 969,18	

Hierin bedeutet $\overline{\omega}$ die Differenz der Schwingungsenergien für $v = 1$ und $v = 0$, und ν_0 die Frequenz der Nullinie der $0 \longrightarrow 0$-Bande.

Man sieht, daß die Werte der Konstanten zeigen, daß das C_2-Molekül in den Zuständen, in denen es die Swanbanden und die Singulettbanden emittiert, nicht sehr verschieden sein kann. Auch die Tatsache, daß die Kernschwingungen im Anfangszustand starke Abweichungen von harmonischen Schwingungen zeigen, ist beiden Systemen gemeinsam. Wir halten es daher für sehr wahrscheinlich, daß der einzige Unterschied in den Konfigurationen, die für die Swanbanden und denen, die für die Singulettbanden verantwortlich sind, die Orientierung der Elektroneneigenimpulse ist, die dann also in diesem Falle nicht sehr viel Einfluß auf die Bindung der Atome haben würde. Ähnliche Verhältnisse finden wir auch beim He_2-Molekül, wo eine Reihe analoger Singulett- und Triplettzustände bekannt ist.

Weiter möchten wir hier nicht auf die Elektronenstruktur des Kohlenstoffmoleküls eingehen, sondern später im Zusammenhang mit weiteren Banden, an deren Analyse augenblicklich noch gearbeitet wird, noch einmal darauf zurückkommen.

Tabelle 4†.

Kombinationsdifferenzen.

$R(j) - P(j) = F''(j+1) - F''(j-1)$.

j	$v' = 0$		$v' = 1$			$v' = 2$	
	4102	3852	4068	3826	3607	4041	3593
3	24.31	24,85	24,64*	—	24,00*	—	—
5	39,04	39,03	38,54*	—	37,93*	—	37,36*
7	53,41*	53,38*	52,43*	—	52,42*	—	51,65*
9	67,38*	67,25*	66,34*	66,76*	66,27*	65,59*	65,22*
11	81,42*	81,33*	80,22*	79,98*	80,26*	79,17*	78,65*
13	95,73	95,46*	94,15*	94,29*	94,27*	92,47	92,58*
15	109,80	109,77	108,18*	108,15*	108,25*	106,50	106,19*
17	123,88	123,87	122,11	122,06	122,13*	119,96	120,06*
19	137,97*	137,94	135,98	135,96	135,94*	133,51*	133,31*
21	152,01	152,01	149,74*	149,75	149,83	146,86*	147,18*
23	166,00	166,00*	163,59*	163,73*	163,72	160,60*	160,42*
25	179,98	179,92*	177,30*	177,36	177,34	174,23	174,11
27	193,02*	193,93	190,99*	191,10	190,94*	187,53	187,60
29	207,80	207,82	204,59*	204,78	204,75*	201,02	200,93*
31	222,03*	221,72	218,37*	218,44	218,41	214,35*	213,91*
33	235,59	235,55	231,84*	231,96	232,23*	227,73*	227,66
35	249,37	249,33	245,51	245,43	245,48*	240,70	241,10*
37	262,98*	263,07	259,22	259,13	259,19*	253,94	254,11
39	276,75*	276,73	272,33	271,95*	272,53*	267,13	267,19
41	290,44*	290,39	286,01	285,98	286,10*	280,28	280,33
43	303,93	303,92	299,20	299,20*	98,85*	293,13	293,25
45	317,58	317,45*	312,45	312,49	312,37*	305,68*	306,03
47	330,82*	330,85	325,56*	325,67	325,89	318,96	319,01
49	344,23	344,23	338,74	338,68	338,74	331,33	331,58*
51	357,62	357,53*	351,77	351,80	351,71*	344,53	344,55*
53	370,82	370,81	364,40*	364,65*	364,73		356,70
55	383,98	383,96	377,96	377,56	377,64		368,85*
57	397,09	397,15	390,04*	390,32	390,35		381,47*
59	410,36*	410,09	403,14*	403,09	403,07		393,33
61	422,79*	423,08*	415,86*	495,10	415,69		405,49
63	435,79	435,84	420,09	428,04	428,17		417,31*
65	448,60	448,54	440,91*		440,36		
67	461,21	461,19	—		452,99		
71	440,90		435,97				
73			447,09				

j	$v' = 0$		$v' = 1$			$v' = 2$	
	4102	3852	4068	3826	3607	4042	3593
2	17,88	17,76	17,58*	—	18,02*	—	—
4	31,98	31,92	31,45*	—	31,43*	—	—
6	46,11	46,07*	45,45*	—	45,32*	—	45,11*
8	60,46*	60,73*	59,37*	—	59,37*	—	58,47*
10	74,43*	74,06*	73,28*	—	73,74*	72,12*	72,12*

† Wenn eine der beiden Linien, die zur Berechnung der Kombinationsdifferenzen benutzt wurde, mit einer anderen Linie zusammenfällt, oder die Wellenlänge aus einem anderen Grunde nicht zuverlässig ist, ist dieser Wert durch ein * gekennzeichnet.

j	$v' = 0$		$v' = 1$			$v' = 2$	
	4102	3852	4068	3826	3607	4042	3593
12	88,59	88,68*	87,20*	87,55*	87,03*	86,29*	86,74*
14	102,58	102,66	101,04*	101,19*	101,51*	99,39	99,28*
16	116,79	116,78	115,08	115,15	115,15*	113,04	112,97*
18	130,85	130,82	128,90	128,92	129,38*	126,79	126,57*
20	144,90	144,93	142,76*	143,16*	142,81*	140,41	140,35*
22	158,94	158,92	156,60	156,16*	156,63*	153,66*	153,62*
24	172,92	172,95*	170,38	170,45	170,55	167,30	167,19*
26	186,90	186,90*	183,95	184,50*	184,14	180,49	180,82*
28	200,80	200,78	197,84	197,84*	197,71*	184,21	194,21
30	214,73	214,73	211,40*	211,52	211,40*	207,58	207,60
32	228,56	228,55	225,11	225,14	225,16*	221,30*	220,79
34	242,46	242,38	238,69	238,66	238,68	234,11	234,11*
36	256,10*	256,13	252,19	252,20	252,19	247,33	—
38	269,85	269,86	265,65	265,75	265,75	260,47	260,48*
40	283,43	283,47	279,02*	279,47*	279,16	—	273,95
42	296,95	297,03	292,43	292,42	292,75	286,27	286,62
44	310,63*	310,62*	305,75	305,69	305,88*	299,41*	299,43
46	324,07	324,09	318,95	318,55*	319,00	312,37	312,32*
48	337,49	337,51	332,09	332,23	332,03	325,13*	325,12*
50	350,85	350,98*	345,14	345,12	345,18		337,83
52	364,10	364,11	358,11	358,04	358,16		350,20
54	377,34	377,35	371,05*	371,10	371,24*		363,05
56	390,44	390,43	383,87	383,86*	383,87		
60	416,47	416,44*	409,18	409,05	396,64		387,28
62	429,32	429,31	421,82		409,32*		399,48*
64	442,20*	442,12	434,13		421,72*		411,49
66	454,81	454,80	446,54		434,12		423,26
68	467,40*	467,41	458,75		446,64		434,81
70	479,95	479,91			459,09		
72	492,32	492,33					
74	504,72						

$$R(j-1) - P(j+1) = F'''(j+1) - F'''(j-1).$$

j	$v'' = 0$		$v'' = 1$			$v'' = 2$	$v'' = 3$
	3852	3607	4102	3826	3593	4068	4042
2	16,10	15,62*	16,01	—	—	15,94*	—
4	28,95	29,15*	28,69	—	28,61*	28,42*	—
6	42,00*	41,38*	41,55	—	40,82*	40,92*	—
8	54,61*	54,66*	54,05	—	54,04*	53,44*	—
10	67,25*	67,36*	66,74	66,76*	66,64*	65,97*	65,59*
12	80,10*	80,26*	79,48	79,12*	79,33*	78,47*	77,61*
14	93,13	93,18*	92,21	92,03*	91,90*	90,99*	90,16*
16	105,89	106,01*	104,77	104,77	104,77*	103,66	102,46
18	118,69	118,68*	117,41*	117,43	117,58*	116,17	115,09*
20	131,44	131,39*	130,05	130,02	129,85*	128,61*	127,23
22	144,14*	144,18	142,61	142,73*	142,53*	141,04*	139,26*
24	156,77*	156,95	155,17	155,18	155,16	153,47*	151,93*
26	169,48	169,47	167,68	167,69	167,72	165,79*	163,98
28	182,12	182,01*	180,12*	180,18	180,10*	178,09*	176,32
30	194,70	194,64	192,68	192,67	192,26*	190,34*	188,42
32	207,25	207,26	205,18*	205,04*	205,05	202,72*	200,71*

J	$v'' = 0$		$v'' = 1$			$v'' = 2$	$v'' = 3$
	3852	3607	4102	3826	3593	4068	4042
34	219,79	220,00*	217,45	217,38	217,68*	215,05	212,52
36	232,24	232,19*	229,75	229,70	229,83	227,29	224,66
38	244,68	244,71*	241,98*	241,66*	242,11	239,41	236,64
40	257,03	257,10*	254,27*	254,26	254,33	251,45	248,74
42	269,40	269,06*	266,46*	266,39*	266,53	263,53	260,59
44	281,65*	281,55*	278,65	278,65	278,66	275,55	272,46
46	293,83	294,13	290,78	290,67	290,78	287,42*	—
48	306,00	306,03	302,59*	302,73	302,97*	299,33	295,96
50	318,06*	318,04*	314,64	314,72	314,83	311,20	307,70
52	330,09	330,19	326,56	326,32*	326,56	322,65*	
54	342,08	342,18	338,39	338,51*	338,21*	334,57	
56	354,12	354,10	350,10	350,14	350,27*	346,01*	
58	365,87	365,83	361,87	361,89	361,79	357,84*	
60	377,67*	377,68	372,52*	373,47	373,30	369,47*	
62	389,33	389,43	384,93*	384,41	384,82*	380,71	
64	400,88	400,87	396,49		396,52	392,21*	
66	412,43	412,68	307,88				
68	423,88	423,89	419,08*				
70	435,22	435,20	430,52				
72			441,55				

J	$v'' = 0$		$v'' = 1$			$v'' = 2$	$v'' = 3$
	3852	3607	4102	3826	3593	4068	4042
3	22,55	22,92*	22,33	—	—	22,10*	—
5	35,35	35,23*	35,05	—	—	34,61*	—
7	48,70*	48,14*	47,90	—	47,90*	47,20*	—
9	60,73*	61,28*	60,46*	—	60,48*	59,74*	59,16*
11	74,06*	73,76*	73,17*	—	73,13*	72,27*	72,14*
13	86,70	87,03*	85,81	85,98	85,74*	84,82*	83,93
15	99,51	99,72*	98,43	98,47	98,27*	97,30*	96,33
17	112,30	112,34*	111,10	111,11	111,06*	109,88	108,72
19	125,07	125,51*	123,71	126,10*	123,78*	122,38	121,18
21	137,80	137,73*	136,31	135,87*	136,32*	134,82*	133,39*
23	150,50*	150,57*	148,91	148,94	148,78*	147,27	145,69
25	163,20*	163,26	161,45	161,91*	161,45	159,66	157,70
27	175,82	175,66*	173,93	173,95	174,03*	171,86	170,13*
29	188,41	188,33*	186,41	186,45*	186,44	184,39	182,43*
31	201,04	200,97*	198,89	198,88	198,80	196,59*	194,95*
33	213,54*	213,54	211,37	211,26	211,25	208,94	206,58
35	226,05	226,04	223,26	223,19	—	221,17	218,71
37	238,51	238,49	236,24*	236,37	236,30	233,30	230,73
39	250,92	250,91	248,18	248,15	248,19*	245,37*	242,19
41	263,23	263,53*	260,29	260,77*	260,49	257,52	254,67
43	275,53	275,64	272,58	272,47	272,47	269,59	266,44*
45	287,78	287,94*	284,70*	284,58	284,74*	281,56	278,44
47	300,01	300,06	296,26*	296,58*	296,58*	293,45	290,15
49	312,25*	312,12	308,77	308,95	308,78	305,31	
51	324,16	324,23	320,63	320,61	320,79	317,06	
53	336,17	336,31	332,52*	332,46	332,52	328,79*	
55	348,10	348,14	344,28	344,31	—	340,48	
57	359,98	360,06	356,05	356,03	355,95	352,05	

j	$v''=0$		$v''=1$			$v''=2$	$v''=3$
	3852	3607	4102	3826	3593	4068	4042
59	371,75	371,90	367,70	367,69	367,82*	363,54	
61	383,49	383,43	379,28		379,22	374,97	
63	395,14	395,12	390,81*		390,83	386,38	
65	406,75	406,74	402,21		402,25	—	
67	418,16	418,66*	413,50*		413,19	408,95	
69	429,59	429,60	424,85			419,98	
69	473,90*	473,79					
71	496,26	486,26					
73	498,60						

Tabelle 5†.

λ 4102; $0 \rightarrow 1$.

P_a-Zweig					P_b-Zweig				
j	λ	J	ν	Bemerkungen	j	λ	J	ν	Bemerkungen
—	—	—	—		2	4100,740	0	24378,99	
3	4101,140	2	24367,61		4	01,492	2	374,54	
5	01,776	2	372,83		6	02,005	2	371,47	
7	02,198	3	370,32	P 11	8	02,306	5	369,68	} Kopf P 9
9	02,306	5	369,68	Kopf; P 8, P 10	10	02,306	5	369,68	
11	02,198	3	370,32	P 7	12	02,094	3	370,94	
13	01,872	4	372,26		14	01,626	4	373,72	
15	01,280	4	375,78		16	00,928	4	377,87	
17	00,439	4	380,78		18	4099,971	4	383,56	
19	4099,534	4	387,25	Q 3	20	98,770	4	390,70	
21	98,020	4	395,17		22	97,328	4	399,28	
23	96,442	4	404,57		24	95,645	4	24409,31	
25	94,623	4	415,40		26	93,722	4	420,78	
27	92,562	4	427,70		28	91,548	4	433,75	
29	90,252	5	441,50		30	89,140	5	448,14	
31	87,722	5	456,62		32	86,492	5	463,98	
33	84,937	5	473,30		34	83,623	5	481,17	
35	81,910	5	491,44		36	80,424	5	500,37	Gestört
37	78,644	5	511,06		38	77,118	5	520,23	
39	75,151	5	532,06		40	73,518	4	541,90	
41	71,420	4	554,54		42	69,681	5b	565,04	
43	67,450	4	578,52		44	65,646	4	589,41	
45	63,268	4	603,80		46	61,364	4	615,34	
47	58,847	3	630,60		48	56,832	3	642,84	
49	54,202	3	658,83		50	52,110	3	671,56	
51	49,344	3	688,42		52	47,154	3	701,78	
53	44,254	3	719,48		54	41,984	3	735,36	
55	38,955	3	751,91		56	36,590	3	766,42	
57	33,435	2	785,79		58	30,993	2	800,81	
59	27,710	2	821,01		60	25,180	2	836,62	
61	21,742	4	857,85	R' 30	62	19,162	2	873,81	
63	15,626	2	895,71		64	12,948	4	912,32	P' 54, R'' 23
65	09,296	2	935,01		66	06,517	2	952,31	
67	02,758	2	975,73		68	3999,893	3	993,62	P' 59, P'' 51

† In der Spalte Bemerkungen ist angegeben, mit welcher Linie die betreffende Linie zusammenfällt. Man kann erwarten, daß die Wellenlängen in einem solchen Falle weniger genau sind.

P_a-Zweig					P_b-Zweig				
j	λ	J	ν	Bemerkungen	j	λ	J	ν	Bemerkungen
69	3996,019	3	25017,86	R'' 31	70	3993,096	1	25036,17	
71	89,102	1	061,24		72	86,093	1	080,15	
73	81,997	1 v	105,95		74	78,918	1	025,38	
75	74,710	1	151,98		76	71,555	0	171,96	
77	67,250	0	199,27		78	64,026	0	219,76	
79	59,613	0	247,88		80	56,322	0	268,87	
81	51,821	0 d	297,66		82	48,457	0	319,21	
83	43,854	5	348,76	CH, Q_2 14					
85	35,735	5	401,05	CH, Q_1 13					
87	27,572	0	453,84						

R_a-Zweig					R_b-Zweig				
j	λ	J	ν	Bemerkungen	j	λ	J	ν	Bemerkungen
1	4098,448	0	24392,62		2	4097,733	2	24396,87	
3	96,953	2	401,52		4	96,113	2	406,52	
5	95,217	3	411,87		6	94,258	3	417,58	
7	93,227	3	423,73		8	92,153	4	430,14	
9	90,995	4	437,06		10	89,815	4	444,11	
11	88,538	4	451,74		12	87,236	4	459,53	
13	85,822	4	467,99		14	84,436	4	476,30	
15	82,894	4	485,55		16	81,375	5	494,66	
17	79,708	5	504,66		18	78,086	5	514,41	
19	76,290	5	525,22		20	74,564	5	535,60	
21	72,642	5	547,18		22	70,810	5	558,22	
23	68,765	5	570,57		24	66,834	5	582,23	
25	64,660	5	595,38		26	62,628	5	607,68	
27	60,328	5	621,62	R' 6	28	58,197	5	634,55	
29	55,768	5	649,30		30	53,538	4	662,87	
31	50,973	5	678,48	R' 14	32	48,666	4	692,54	
33	45,987	4	708,89		34	43,576	4	723,63	
35	40,768	4	740,81		36	38,212	4	756,47	P'' 22, gestört
37	35,347	5 r	774,04	P'' 26	38	32,736	4	790,08	
39	29,692	4 vb	808,81	P'' 32	40	27,009	4	825,33	
41	23,824	5 r	844,98	R' 29	42	21,074	4	861,99	R'' 17
43	17,766	4	882,45		44	14,928	5 b	900,04	P' 53, R'' 21
45	11,490	5	921,38	R'' 23	46	08,588	4	939,41	
47	05,054	4 r	961,42	P' 57	48	02,022	3	980,33	
49	3998,384	3	25003,06		50	3995,292	3	25022,41	
51	91,522	3	046,04		52	88,363	3	065,88	
53	84,481	3	090,30		54	81,244	3	110,70	
55	77,254	3	135,89		56	73,939	3	156,86	
57	69,833	2	182,88		58	66,455	2	204,32	
59	62,202	5	231,37	CH, P_2 11	60	58,796	2	253,09	
61	54,480	3	280,64	R'' 48	62	50,966	2	303,13	
63	54,480	3	280,64		64	42,958	2	354,52	
65	38,440	2	383,61		66	34,795	2	407,12	
67	30,181	2	436,94		68	26,464	1	461,02	
69	21,730	6	491,76	CH, Q_1 11	70	17,986	1	516,12	
71	13,173	1	547,50		72	09,352	1	572,47	
73	04,455	1	604,55		74	00,562	0	630,10	
75	95,475	5	25672,79	CH, Q_1 5					
77	86,586	0	722,26						

λ 4068; $1 \rightarrow 2$.

P_a-Zweig					P_b-Zweig				
j	λ	J	ν	Bemerkungen	j	λ	J	ν	Bemerkungen
—	—	—	—		2	4066,566	4	24583,85	P' 17
3	4067,002	4	24581,22	P' 16	4	67,315	4	579,33	P' 15
5	67,627	4	577,44	P' 14	6	67,838	4	576,17	P' 13
7	68,022	4	575,06	P' 12	8	68,128	4	574,42	P' 11
9	68,190	4	574,05	P' 10; Kopf	10	68,190	4	574,05	P' 9; Kopf
11	68,128	4	574,42	P' 8	12	68,022	4	575,06	P' 7
13	67,838	4	576,17	P' 6	14	67,627	4	577,44	P' 5
15	67,315	4	579,33	P' 4	16	67,002	4	581,22	P' 3
17	66,566	4	583,85	P' 2	18	66,143	4	586,40	
19	65,584	4	589,79		20	65,066	4	592,92	
21	64,365	4	597,16	R' 1	22	63,755	3	600,86	
23	62,930	4	605,86	R' 3	24	62,214	3	610,19	
25	61,258	4	615,98	R' 5	26	60,446	3	620,91	
27	59,361	4	627,49	R' 7	28	58,453	3	633,00	
29	57,235	5	640,39	R' 9	30	56,238	3	646,45	
31	54,890	5	654,64	R' 11	32	53,802	3	661,26	
33	52,314	5b	670,32	R' 13	34	51,146	3	677,43	
35	49,556	3	687,11		36	48,272	3	694,95	
37	46,572	5	705,33		38	45,178	3	713,84	
39	43,328	3	725,14		40	41,860	3vv	734,12	Kopf v. λ 4042
41	39,917	3	746,02		42	38,350	3	755,62	
43	36,254	3	768,47		44	34,627	3	778,46	
45	32,405	2	792,12		46	30,693	2	802,65	
47	28,338	4	817,15	P'' 33	48	26,552	4	828,15	
49	24,086	2	843,38		50	22,214	1	854,93	
51	19,628	2	870,92		52	17,677	2	883,00	
53	14,928	5b	900,04	R 44; R'' 21	54	12,948	4	912,32	P 64; P'' 44
55	10,124	1	929,87		56	08,030	1	942,89	
57	05,054	3r	961,42	R 47	58	02,922	1	974,71	
59	3999,893	3	993,62	P 68; P'' 51	60	3997,634	1 D	25007,75	
61	94,512	4	25027,29	CH, P_2 14	62	92,172	1	041,96	
63	88,910	1	062,44		64	86,531	1	077,40	
65	83,207	5	098,32	CH, P_1 13	66	80,743	1	113,86	
					68	74,796	1	151,45	
					70	68,678	0	190,22	

R_a-Zweig					R_b-Zweig				
j	λ	J	ν	Bemerkungen	j	λ	J	ν	Bemerkungen
1	4064,365	4	24597,16	P' 21	2	4063,661	0	24601,43	
3	62,930	4	605,86	P' 23	4	62,117	2	610,78	
5	61,258	4	615,98	P' 25	6	60,328	4	621,62	R 27
7	59,361	4	627,49	P' 27	8	58,322	3	633,79	
9	57,235	5	640,39	P' 29	10	56,094	3	647,33	
11	54,890	5	654,64	P' 31	12	53,636	3	662,26	
13	52,314	5b	670,32	P' 33	14	50,973	5	678,48	R 31
15	49,492	4	687,51		16	48,050	4	696,30	
17	46,466	4	705,96		18	44,938	4	715,30	
19	43,225	4	725,77		20	41,606	5	735,68	P'' 13
21	39,773	5	746,90	P'' 19	22	38,051	4	757,45	
23	36,096	5b	769,45	P'' 25	24	34,285	3	780,57	

R_a-Zweig					R_b-Zweig				
j	λ	J	ν	Bemerkungen	j	λ	J	ν	Bemerkungen
25	4032,216	4	24793,28		26	4030,306	3	24804,86	
27	28,122	3	818,48		28	26,116	3	830,84	
29	23,824	5r	844,98	R'' 15	30	21,742	4b	857,85	P 61
31	19,291	4	873,01		32	17,133	3	886,37	
33	14,586	3	902,16		34	12,336	3	916,12	
35	09,682	3	932,62		36	07,346	3	947,14	
37	04,552	4	964,55		38	02,158	3	979,49	
39	3999,278	3	997,47		40	3996,772	3	25013,14	
41	93,756	3	25032,03		42	91,203	3	048,05	
43	88,078	3	067,67		44	85,448	3	084,21	
45	82,216	2	104,57		46	79,516	3	121,60	
47	76,174	3	142,71		48	73,405	3	160,24	
49	69,952	2	182,12		50	67,124	2	200,07	
51	63,567	2	222,69		52	60,674	2	241,11	
53	57,014	2	264,44		54	54,054	2	283,37	
55	50,295	2	307,43		56	47,280	1	326,76	
57	43,434	1	351,46		58	40,350	1	371,29	
59	36,402	1	396,76		60	33,276	1	416,93	
61	29,222	1	443,15		62	26,038	1	463,78	
63	21,918	1	490,53		64	—	—	—	
65	14,440	5	539,23	CH, P_1 5	66	11,199	1	560,40	
67	06,902	0	588,51		68	03,592	0	610,20	
69	3899,224	0	638,89						
71	91,418	0	690,32						

λ 4042; 2 → 3.

P_a-Zweig					P_b-Zweig				
j	λ	J	ν	Bemerkungen	j	λ	J	ν	Bemerkungen
9	4041,860	3vb	24734,12	Kopf; P' 40,	10	4041,860	3vb	24734,12	Kopf; P' 40,
11	41,860	3vb	734,12	P'' 10, P'' 12	12	41,860	3vb	734,12	P'' 9, P'' 11
13	41,606	5	735,68	R 20	14	41,475	1	736,48	
15	41,228	1	737,99		16	40,975	1	739,54	
17	40,568	2b	742,03		18	40,270	1	743,86	
19	39,773	5	746,90	R' 21	20	39,357	1	749,45	
21	38,748	1	753,18		22	38,212	4	756,47	R 36
23	37,508	2	760,78		24	36,912	2	764,44	
25	36,096	5b	769,45	R' 23	26	35,347	5r	774,04	R 37
27	34,425	1	779,70		28	33,661	1	784,40	
29	32,603	1	790,91		30	31,744	1	796,18	
31	30,552	1	803,51		32	29,692	3vb	808,81	R 39
33	28,338	4	817,15	P' 47	34	27,302	1	823,53	
35	25,871	1b	832,36		36	24,806	1	838,93	
37	23,272	1	848,40		38	22,117	1	855,53	
39	20,472	1	865,70		40				
41	17,503	2	884,09		42	16,146	1	892,49	
43	14,324	1	903,78		44	12,948	5	912,32	P 64, P' 54
45	10,994	1	924,45		46	09,572	1	933,29	
47	07,500	2	946,19		48	06,002	1	955,51	
49	03,808	1	969,19						
51	00,018	1	992,82						

R_a-Zweig					R_b-Zweig				
j	λ	J	ν	Bemerkungen	j	λ	J	ν	Bemerkungen
5	—	—	—		6	4034,115	0	24781,61	
7	4031,170	1	24799,71		8	32,316	4	793,28	R' 25
11	28,964	1	813,29		10	30,106	1	806,26	
13	26,552	4	825,15	P' 48	12	27,808	1	820,41	
15	23,904	1	844,49		14	25,301	1	835,87	
17	21,074	4	861,99	R 42	16	22,534	1	852,58	
19	18,096	2	880,41		18	19,693	2	870,63	
21	14,928	5b	900,04	R 44; P' 53	20	16,570	2	889,86	
23	11,490	5	921,38	R 45	22	13,302	2	910,13	
25	07,902	2	943,68		24	09,822	2	931,74	
27	04,122	2	967,23		26	06,160	2	954,53	
29	00,164	2	991,93		28	02,298	3	978,61	P'' 50
31	3996,019	3	25017,86	P 69	30	3998,272	2	25093,76	
33	91,706	2	044,88		32	94,062	2	030,11	
35	87,222	2	073,06		34	89,675	2	057,64	
37	82,569	2	102,34		36	85,122	2	086,26	
39	77,739	1	132,83		38	80,404	1	116,00	
41	72,753	1	164,37		40	75,471	1	147,16	
43	67,622	1v	196,91		42	70,482	1	178,76	
45	62,399	5	230,13	CH, P_1 11	44	65,290	1b	211,73	
47	56,905	1	265,15		46	59,960	1	245,66	
49	51,374	1	300,52		48	54,480	3	280,64	R 61
51	45,630	2	337,35		50	48,874	1	316,53	
53	39,839	0	374,59		52	43,170	1	353,16	

λ 3852; $0 \rightarrow 0$.

P_a-Zweig					P_b-Zweig				
j	λ	J	ν	Bemerkungen	j	λ	J	ν	Bemerkungen
1	—	—	—		2	3850,532	2	25963,10	
3	3850,910	3	25960,55		4	51,242	3	958,31	
5	51,519	3	956,45		6	51,752	4	964,88	
7	51,961	5D	953,48	P 13	8	52,142	10b	952,25	Kopf; P 9, P 11
9	52,142	10b	952,25	Kopf; P 8,	10	52,142	10b	952,25	
11	52,142	10b	952,25	P 10, P 12	12	52,142	10b	952,25	
13	51,961	5D	953,48	P 7	14	51,849	5	954,23	
15	51,614	5	955,81		16	51,381	5	957,38	
17	51,038	5	959,69		18	50,716	5	961,86	
19	50,270	5	964,87		20	49,863	5	967,61	
21	49,306	5	971,37		22	48,806	5	974,74	
23	48,140	5	979,24		24	47,560	5	983,16	
25	46,773	5	988,47		26	46,116	5	992,91	
27	45,228	5	998,91		28	44,477	5	26003,99	
29	43,482	5	26010,72		30	42,648	5	016,36	
31	41,544	5	023,84		32	40,628	5	030,05	
33	39,410	5	038,31		34	38,415	5	045,06	
35	37,086	5	054,07		36	36,010	5	061,39	
37	34,571	5	071,16		38	33,418	5	079,01	
39	31,869	5	089,55		40	30,636	5	097,95	
41	28,978	5	109,25		42	27,667	5	118,19	
43	25,902	5	130,24		44	24,519	5	139,69	
45	22,641	5$r$$D$	152,53	P' 22	46	21,180	4	162,53	

P_a-Zweig					P_b-Zweig				
j	λ	J	ν	Bemerkungen	j	λ	J	ν	Bemerkungen
47	3819,192	4	26176,15		48	3817,665	4	26186,61	
49	15,569	4	201,00		50	13,958	4 v	211,87	R' 11
51	11,762	4	227,17	R' 13	52	10,088	4	238,69	
53	07,778	4	254,61		54	06,036	4	266,63	
55	03,616	4	283,34		56	01,802	4	295,88	
57	3799,287	4	313,18		58	3797,404	4	326,33	
59	94,790	4	344,46		60	92,836	4	358,04	
61	90,127	4	376,78	R' 28	62	88,100	3	390,99	
63	85,283	3	410,63		64	83,202	3	425,16	
65	80,279	3	445,59		66	78,145	3	460,53	
67	75,124	3	481,70		68	72,920	3	497,17	
69		2	519,01		70	67,541	3	534,99	
71	64,338	2	557,58		72	62,015	2	573,95	

R_a-Zweig					R_b-Zweig				
j	λ	J	ν	Bemerkungen	j	λ	J	ν	Bemerkungen
1	3848,524	2	25976,65		2	3847,899	2	25980,86	
3	47,228	3	985,40		4	46,513	3	990,23	
5	45,736	3	995,48		6	44,926	4	26000,95	
7	44,052	4	26006,86		8	43,149	4	012,98	
9	42,171	4	019,50		10	41,181	4	026,31	
11	40,107	5	033,58		12	39,023	5	040,93	
13	37,842	5	048,94		14	36,672	5	056,89	
15	35,393	5	065,58		16	34,132	5	074,16	
17	32,749	5	083,56		18	31,409	5	092,68	
19	29,922	5	102,81		20	28,496	5	112,54	
21	26,906	5	123,38		22	25,401	5	133,66	P' 14
23	23,706	5	145,24	P' 20	24	22,118	5 r	156,11	P' 23
25	20,324	5	168,39	P' 26	26	18,658	5	179,81	
27	16,758	5	192,84		28	15,020	5	204,77	
29	13,016	5	218,54		30	11,193	5	231,09	
31	09,089	5	245,56		32	07,199	5 r	258,60	P' 39
33	04,989	5	273,86		34	03,022	5	287,44	
35	00,714	5	303,40		36	3798,676	5	317,52	
37	3796,265	5	334,23		38	94,156	5	348,87	
39	91,650	5	366,28		40	89,474	5	381,42	
41	86,861	5	399,64		42	84,626	5	415,22	
43	81,910	5	434,18		44	79,604	5	450,31	
45	67,794	5	469,98		46	74,422	5	486,62	
47	71,520	4	507,00		48	69,087	4	524,12	
49	66,088	4	545,23		50	63,590	4	562,85	
51	60,497	4	584,70		52	57,939	4	602,80	
53	54,746	4	625,42		54	52,130	4	643,98	
55	48,850	4	667,30		56	46,179	4	686,31	
57	42,808	4	710,33		58	40,086	4	729,79	
59	36,624	4	754,55		60	33,842	4	774,48	
61	30,292	4	799,96		62	27,464	4	820,30	
63	23,829	3	846,47		64	20,944	3	867,28	
65	17,230	3	894,13		66	14,302	3	915,33	
67	10,502	3	942,89		68	07,518	3	964,58	
69	03,642	3	992,80		70	00,611	3	27014,90	
71	3696,652	2	27043,84		72	93,588	3	066,28	

λ 3826; 1 → 1.

P_a-Zweig					P_b-Zweig				
j	λ	J	ν	Bemerkungen	j	λ	J	ν	Bemerkungen
9	3825,631	1*b*	26132,09	Kopf;	10	3825,631	1*b*	26132,09	Kopf;
11	25,631	1*b*	132,09	*P'* 10, *P'* 12	12	25,631	1*b*	132,09	*P'* 9, *P'* 11
13	25,506	1	132,95		14	25,401	5	133,66	*R* 22
15	25,184	1*b*	135,14		16	25,002	1	136,38	
17	24,690	1	138,52		18	24,412	1	140,42	
19	24,012	2	143,15		20	23,706	5	145,24	*R* 23
21	23,144	2	149,09		22	22,641	5*r*	152,53	*P* 45
23	22,118	5	156,11	*R* 24	24	21,583	2	159,75	
25	20,869	2	164,66		26	20,324	4	168,39	*R* 25
27	19,458	2	174,33		28	18,785	2	178,94	
29	17,864	2	185,25		30	17,124	2	190,33	
31	16,099	2	197,36		32	15,283	2	202,97	
33	14,149	2	210,76		34	13,262	2	216,85	
35	12,026	2	225,34		36	11,012	2	232,33	Gestört
37	09,734	2	241,13		38	08,713	2	248,16	
39	07,199	6*r*	258,60	*R* 32	40	06,161	1*b*	265,76	
41	04,636	1	276,29		42	03,454	1	284,46	
43	01,802	5	295,88	*P* 56	44	00,582	1	304,32	
45	98,833	1*b*	316,43		46	3797,534	1	325,43	
47	3795,686	1	338,25		48	94,322	1	347,72	
49	92,383	1	361,19		50	90,972	1	371,00	
51	88,939	1	385,15		52	87,451	1	395,51	
53	85,283	3*d*	410,63	*P* 63	54	83,785	1	421,09	
55	81,540	1	436,77		56	79,951	1*b*	447,88	
57	77,626	1	464,16		58	75,979	1*b*	475,71	
59	73,572	1	492,59		60	71,862	0	504,61	
61	69,358	0	522,21		62	67,541	1*d*	534,99	*P* 70
63	65,001	0	552,90		64	—	—	—	

R_a-Zweig					R_b-Zweig				
j	λ	J	ν	Bemerkungen	j	λ	J	ν	Bemerkungen
5	3819,297	0	26175,43		6	3818,529	0	26180,65	
7	17,665	5	186,61	*P* 48	8	—	—	—	*R* 27
9	15,880	0	198,85		10	—	—	—	*R* 28
11	13,958	5*v*	212,07	*P* 50	12	12,883	1	219,64	
13	11,762	5	227,17	*P* 51	14	10,645	2	234,85	
15	09,420	2	243,29		16	08,225	2	251,53	
17	06,912	2	260,58		18	05,644	2	269,34	
19	04,228	2	279,11		20	02,883	2	288,40	
21	01,373	2	298,84		22	3799,951	2	308,69	
23	3798,340		319,84		24	96,847	1	330,20	
25	95,142	2	342,02		26	93,577	2	352,89	
27	91,773	2	365,43		28	90,127	4	376,78	*P* 61
29	88,238	2	390,03		30	86,542	2	401,85	
31	84,542	0	415,80	Sehr dicht bei *R* 42	32	82,780	2	428,11	
33	80,690	3	442,72		34	78,861	2	455,52	
35	76,674	2	470,83		36	74,721	2	484,53	Gestört
37	72,480	2	500,26		38	70,538	2	513,91	
39	68,172	1	530,55		40	66,088	5	545,23	*R* 49
41	63,672	1	562,27		42	61,604	1	576,88	

R_a-Zweig					R_b-Zweig				
j	λ	J	ν	Bemerkungen	j	λ	J	ν	Bemerkungen
43	3759,030	1	26595,08		44	3756,921	1	26610,01	
45	54,253	1	628,92		46	52,130	4	643,98	R 54
47	49,324	1	663,92		48	47,072	1b	679,95	
49	44,276	1	699,87		50	41,999	1	716,12	
51	39,084	1b	736,95		52	36,763	1	753,55	
53	33,731	1b	775,28		54	31,374	1	792,19	
55	28,297	1	814,30		56	25,874	4	831,74	P 84
57	22,718	0	854,48		58	20,250	0	872,30	
59	17,016	0	895,68		60	14,532	0b	913,66	
61	11,216	0	937,31						
63	05,270	0	980,94						

λ 3607; 1 → 0.

P_a-Zweig					P_b-Zweig				
j	λ	J	ν	Bemerkungen	j	λ	J	ν	Bemerkungen
3	3605,817	4	27725,09	P 21	2	3605,506	4	27727,36	P 22
5	06,409	4	720,54	P 19	4	06,158	4	722,46	P 20
7	06,857	4	717,09	P 17	6	06,661	4	718,60	P 18
9	07,148	4	714,85	P 15	8	07,028	4	715,78	P 16
11	07,290	6b	713,76	Kopf; P 10,	10	07,276	6b	713,87	Kopf,
13	07,290	6b	713,76	P 12, P14	12	07,276	6b	713,87	P 11, P 13
15	07,148	4	714,85	P 9	14	07,276	6b	713,87	
17	06,857	4	717,09	P 7	16	07,028	4	715,66	P 8
19	06,409	4	720,54	P 5	18	06,661	4	718,47	P 6
21	05,817	4	725,09	P 3	20	06,158	4	722,34	P 4
23	05,082	4	730,74		22	05,521	4	727,36	P 2
25	04,202	4	737,51		24	04,734	4	733,42	
27	03,179	4	745,38		26	03,786	4	740,71	R 1
29	02,020	4	754,31	R 4	28	02,698	4	749,09	R 3
31	00,709	4	764,42		30	01,480	4v	758,47	R 5
33	3599,263	4	775,57		32	00,128	4d	768,90	R 7
35	97,703	5b	787,61	R 10	34	3598,622	4	780,52	
37	95,984	5b	800,90	R 12	36	96,986	3	793,16	
39	94,112	5b	815,38	R 14	38	95,212	3	806,86	
41	92,118	4	830,81	R 16	40	93,296	4	821,70	
43	89,970	4	847,85	R 18	42	91,278	4b	837,33	
45	87,693	6b	865,15	R 20	44	89,071	2	854,44	
47	85,345	3	883,39		46	86,761	2	872,38	
49	83,792	2	903,25		48	84,325	2	891,32	
51	81,141	3	923,92	R' 14	50	83,756	2	911,33	
53	78,384	2	945,44		52	79,069	2	932,28	
55	75,499	2	967,99		54	76,272	5	954,13	R' 18, P' 46
57	71,493	2	991,53		56	73,319	2	977,23	
59	68,368	1	28016,05		58	70,280	2	28001,04	
61	65,136	1	041,44		60	67,129	4	025,78	R' 26
63	61,801	4	067,70		62	63,836	2b	051,67	P' 57
65	58,339	1	095,00		64	60,460	0	078,27	
67	54,833	2	022,68	Von anderer Linie überlag.	66	56,992	0	105,65	
69	51,163	0	051,78		68	53,467		133,53	
71	47,431	0	081,39		70	49,744	0	163,02	

R_a-Zweig					R_b-Zweig				
j	λ	J	ν	Bemerkungen	j	λ	J	ν	Bemerkungen
1	3603,786	4	27740,71	P 26	2	3603,179	4	27745,38	P 27
3	02,697	4	749,09	P 28	4	02,062	2	753,89	
5	01,480	4 v	758,47	P 30	6	00,773	3	763,92	
7	00,58	2	769,51		8	3599,317	3	775,15	
9	3598,544	3	781,12		10	97,694	5 b	787,61	P 35
11	96,874	3	794,02		12	95,975	5 b	800,90	P 37
13	95,061	3	808,03		14	94,102	5 b	815,38	P 39
15	93,114	4	823,10		16	92,108	4	830,81	P 41
17	91,034	4	839,22	P' 24	18	89,970	4	847,85	P 43
19	88,809	4	856,48	P' 29	20	87,693	6	865,15	P 45 (P' 31)
21	86,434	4	874,92		22	85,262	5	883,99	P' 35
23	83,922	3 b	894,46		24	82,700	6	903,97	
25	81,304	4	914,85		26	80,024	4	924,85	
27	78,551	4 r	936,32		28	77,210	5 b	946,80	R' 17
29	75,641	4	959,06		30	74,259	4	969,87	P' 48
31	72,604	4	982,83		32	71,171	3	994,06	
33	69,443	3	28007,61		34	67,967	3	28019,20	
35	66,198	4 b	033,09	P' 55	36	64,639	3	045,35	
37	62,767	3	060,09		38	61,178	3	072,61	
39	59,238	3	087,91		40	57,598	3	100,86	
41	55,567	2	116,91		42	53,902	2	130,08	
43	51,804	2	142,70		44	50,086	4	160,32	R' 38
45	47,918	2	177,52		46	46,174	2	191,38	
47	43,924	2	209,28		48	42,144	4	223,45	
49	39,823	2	241,96		50	38,00	2	256,51	
51	35,607	2	275,63		52	33,757	2	290,44	
53	31,294	2	310,17		54	29,399	2	325,37	
55	26,876	2	345,63		56	24,953	2	361,10	
57	22,371	2	381,88		58	20,411	2	397,68	
59	17,756	1	419,12		60	15,778	1	435,10	
61	13,057	1	457,13		62	11,051	1	473,39	
63	08,281	1	495,87		64	06,248	1	512,39	
65	03,426	1	535,36		66	01,360	1	552,19	
67	3498,483	0	575,67		68	3496,407	0	592,62	
69	93,480	0	616,59		70	—	—	—	

λ 3593; 2 → 1.

P_a-Zweig					P_b-Zweig				
j	λ	J	ν	Bemerkungen	j	λ	J	ν	Bemerkungen
—	—	—	—		2	—	—	—	
3	—	—	—	P 42, P' 23	4	3591,658	2	27834,38	P' 22
5	3591,658	3	27832,68	P' 21	6	92,178	3	830,35	P' 20
7	92,324	3	829,22	P' 19	8	92,539	2 b	827,56	P' 18
9	92,644	3	826,74	P' 17	10	92,784	3	825,65	P' 16
11	92,824	3 bb	825,32	P' 15	12	92,916	4	824,64	Kopf;
13	92,916	4	824,64	Kopf; P' 12, P' 14	14	92,916	4	824,64	P' 13
15	92,824	3 bb	825,32	P' 11	16	92,784	3	825,65	P' 10
17	92,644	3	826,74	P' 9	18	92,539	2 b	827,56	P' 8

P_a-Zweig					P_b-Zweig				
j	λ	J	ν	Bemerkungen	j	λ	J	ν	Bemerkungen
19	3592,324	3	27829,22	P' 7	20	3592,178	3	27830,35	P' 6
21	91,658	3	832,68	P' 5	22	91,658	2	834,38	P' 4
23	91,272	4 b	837,33	P 42, P' 3	24	91,034	4	839,22	R 17
25	90,599	3	842,59		26	90,293	3	844,96	
27	89,775	3	848,98		28	89,418	3	851,75	
29	88,809	4	856,48	R 19	30	88,417	3	859,52	
31	87,693	6	865,15	R 20, P 45	32	88,284	4	868,32	
33	86,551	3	874,01		34	86,057	3	877,86	
35	85,262	6	883,99	R 22	36				
37	83,819	2	895,26		38	83,230	3	899,84	
39	83,278	2	907,26		40	83,652	3	912,13	
41	81,627	4	920,12		42	81,927	2	925,29	
43	78,860	3	933,92		44	78,152	3	939,44	
45	76,991	2	948,51		46	76,272	4	954,13	P 54, R' 18
47	75,032	2	963,82		48	74,259	5	969,87	R 30
49	72,984	4 v	979,86	R' 21	50	72,172	2	986,21	
51	70,845	3 D	996,61		52	69,998	4	28003,25	
53	68,552	1	28014,60		54	67,746	1	020,93	
55	66,198	4 b	033,09	R 35	56		2 bb		
57	63,836	2 b	051,67	P 62	58	62,929	1	058,81	
59	61,337	1 b	071,35		60	60,460	2	078,27	P 64
61	58,808	1	091,30		62	57,889	0	098,53	
63	56,192	4	111,97	R' 34	64	55,278	0	119,19	
65	53,563	0	132,76		66	52,624	0	140,20	
					68	49,897	1 b	161,82	

R_a-Zweig					R_b-Zweig				
j	λ	J	ν	Bemerkungen	j	λ	J	ν	Bemerkungen
3	3588,188	2 b	27861,29		4	—	—	—	
5	87,063	4	870,04		6	3586,364	1	27875,46	
7	85,680	2	880,78		8	84,992	2	886,13	
9	84,243	2	891,96		10	83,437	3	897,77	
11	83,700	6	903,97	R 24	12	81,877	2	910,38	
13	81,000	3	917,22		14	80,141	3	923,92	P 51
15	79,167	2	931,51		16	78,257	3	938,62	
17	77,210	5 b	946,80	R 28	18	76,272	4	954,13	P 54, P' 46
19	75,198	4 b	962,53		20	74,153	4	970,70	
21	72,984	4 v	979,86	P' 49	22	71,944	4	988,00	
23	70,700	4	997,75		24	69,596	4	28006,41	
25	68,285	3	28016,70		26	67,129	4	025,78	P 60
27	65,755	3	036,58		28	64,561	3	045,96	
29	63,107	2	057,41		30	61,874	3	067,12	
31	60,360	3	079,06		32	59,086	3	089,11	
33	57,494	3	101,67		34	56,192	4	111,97	P' 63
35	54,534	2	125,09		36	53,136	2	136,14	Gestört
37	51,467	2	149,37		38	50,086	4	160,32	R 44
39	48,305	2	174,45		40	46,841	2	186,08	
41	45,033	2	200,45		42	43,593	2	211,91	
43	41,678	2	227,17		44	40,210	2	238,87	
45	38,241	2	254,60		46	36,756	3	266,45	

R - Zweig					R_b - Zweig				
j	λ	J	ν	Bemerkungen	j	λ	J	ν	Bemerkungen
47	3534,708	2	28282,83		48	3533,188	2	28294,99	
49	31,135	2	311,44		50	29,565	2	324,04	
51	27,432	2	341,16		52	25,903	2	353,45	
53	23,685	2	371,30		54	22,111	2	383,98	
55	19,884	1	401,94		56	18,295	1	414,76	
57	16,021	1	433,14		58	14,420	1	446,09	
59	12,125	2	464,68		60	10,513	1	477,75	
61	08,168	1 d	496,79		62	06,539	1	510,02	
63	04,173	1	529,28		64	02,555	0	542,45	
65					66	3498,564	0	575,01	

„Selfconsistent field" mit Austausch für Natrium.

Von **V. Fock** in Leningrad.

(Eingegangen am 1. Mai 1930.)

Die in einer früheren Arbeit entwickelte Verallgemeinerung der Hartreeschen Methode des „selfconsistent field" wird auf das Natriumatom angewandt, indem der Ansatz für die sphärische Symmetrie durchgeführt wird. Die Gleichungen für die radialen Funktionen $f_i(r)$, der Ausdruck für die Energie und die Formeln zur Berechnung der Intensitäten werden explizite hingeschrieben. Es erweist sich, daß die Auswahlregel in der alten Form bestehen bleibt.

In einer früheren Arbeit* hat der Verfasser eine Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems entwickelt, die eine Verallgemeinerung der Hartreeschen Methode des „selfconsistent field" darstellt. Die neue Methode erlaubt, die Austauschenergie zu berücksichtigen und beruht mathematisch auf dem Variationsprinzip**.

In der vorliegenden Arbeit wird die allgemeine Methode auf das Natriumatom angewandt. Durch den Ansatz für die sphärische Symmetrie wird die Wellenfunktion Ψ durch vier Funktionen $f_i(r)$ des Abstandes r vom Kern ausgedrückt; der Zweck dieser Arbeit ist die Aufstellung eines Gleichungssystems für diese vier Funktionen und die Ableitung der Ausdrücke für die Energie des Atoms und die Intensitäten der Spektrallinien. Alle Resultate sind bereits implizite in unserer zitierten Arbeit enthalten; da aber die Rechnungen nicht ganz einfach sind, schien es uns zweckmäßig, sie zu veröffentlichen. Am Beispiel des Natriumatoms wird auch die Durchführung des Ansatzes für die sphärische Symmetrie im allgemeinen Falle erläutert.

---

* V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, ZS. f. Phys. **61**, 126, 1930. Es seien hier einige Druckfehler in der zitierten Arbeit berichtigt. Die Wellenfunktion des ganzen Atoms muß überall mit Ψ und die Determinanten, aus denen sie gebildet ist, mit Ψ_1 und Ψ_2 bezeichnet werden (statt dessen steht öfters ψ, ψ_1, ψ_2). In Formel (27) muß r_{ik} (statt 2_{ik}), in (51*) $\psi_p(x_{q+1})$ [statt $\psi_p(x_{q-1})$], in (88) H_{ki} (statt K_{ki}) stehen, in $T^{(1)}_{ki}$ [Formel (77)] die Summe von 1 bis q (statt von 1 bis p), und in (93) die zweite Summe von 1 bis p (statt von 1 bis q) laufen.

** Der Zusammenhang der Hartreeschen Methode mit dem Variationsprinzip und die Möglichkeit einer Verallgemeinerung sind auch von J. C. Slater, unabhängig vom Verfasser, bemerkt worden. Siehe J. C. Slater, Note on Hartree's Method. Phys. Rev. **35**, 210, Jan. 15, 1930.

1. Wir gehen von der in unserer zitierten Arbeit gegebenen Formulierung des Problems aus. Es soll die Energie des Atoms, d. h. der Ausdruck

$$W = \sum_{i=1}^{q} \int \bar{\psi}_i H \psi_i d\tau + \frac{1}{2} \iint \frac{\varrho_1(\mathfrak{r})\,\varrho_1(\mathfrak{r}') - |\varrho_1(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')|^2}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|} d\tau d\tau'$$
$$+ \sum_{i=1}^{p} \int \bar{\psi}_i H \psi_i d\tau + \frac{1}{2} \iint \frac{\varrho_2(\mathfrak{r})\,\varrho_2(\mathfrak{r}') - |\varrho_2(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')|^2}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|} d\tau d\tau'$$
$$+ \iint \frac{\varrho_1(\mathfrak{r})\,\varrho_2(\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|} d\tau d\tau' \tag{1}$$

zum Minimum gemacht werden unter den Nebenbedingungen

$$\int \bar{\psi}_i(\mathfrak{r})\,\psi_k(\mathfrak{r})\,d\tau = \delta_{ik}. \tag{2}$$

Hier sind folgende Bezeichnungen eingeführt. $\psi_1, \ldots \psi_p$ sind die Wellenfunktionen der Elektronen des einen und $\psi_1, \ldots \psi_q$ die des anderen „Elektronenschwarms"; $q + p = N$ ist die Anzahl der Elektronen im Atom. Die normierte Wellenfunktion des ganzen Atoms setzt sich aus den ψ_i wie folgt zusammen:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{p!\,q!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathfrak{r}_1) \cdots \psi_q(\mathfrak{r}_1) \\ \cdots\cdots\cdots \\ \psi_1(\mathfrak{r}_q) \cdots \psi_q(\mathfrak{r}_q) \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \psi_1(\mathfrak{r}_{q+1}) \cdots \psi_p(\mathfrak{r}_{q+1}) \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \psi_1(\mathfrak{r}_{q+p}) \cdots \psi_p(\mathfrak{r}_{q+p}) \end{vmatrix}. \tag{3}$$

Die Größen $\varrho_1(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')$, $\varrho_1(\mathfrak{r})$, $\varrho_2(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')$, $\varrho_2(\mathfrak{r})$ sind die „Dichten" der Elektronen der beiden „Schwärme":

$$\left.\begin{aligned} \varrho_1(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') &= \sum_{i=1}^{q} \bar{\psi}_i(\mathfrak{r})\,\psi_i(\mathfrak{r}') = \overline{\varrho_1(\mathfrak{r}',\mathfrak{r})}, \\ \varrho_2(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') &= \sum_{i=1}^{p} \bar{\psi}_i(\mathfrak{r})\,\psi_i(\mathfrak{r}') = \overline{\varrho_2(\mathfrak{r}',\mathfrak{r})}, \\ \varrho_1(\mathfrak{r}) &= \varrho_1(\mathfrak{r},\mathfrak{r});\ \varrho_2(\mathfrak{r}) = \varrho_2(\mathfrak{r},\mathfrak{r}). \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

H ist der Schrödingeroperator für ein einzelnes Elektron im Coulombschen Feld des Kerns

$$H\psi = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) - \frac{N}{r}\psi. \tag{5}$$

Überall sind „atomare" Maßeinheiten eingeführt, so daß die Ladung e, die Masse m des Elektrons, die Konstante $h/2\pi$ und der Radius a_H des ersten Bohrschen Kreises numerisch gleich 1 ausfallen.

2. Im Falle des Natriumatoms, zu dem wir jetzt übergehen, ist die Anzahl der Elektronen $N = 11$. Wir haben $p = 5$, $q = 6$ zu setzen; ψ_6 ist die Eigenfunktion des Valenzelektrons, $\psi_1, \ldots \psi_5$ die der inneren Elektronen. Wir betrachten den Fall der sphärischen Symmetrie und machen für $\psi_1, \ldots \psi_6$ den Ansatz

$$\left.\begin{aligned}
\psi_1 &= \frac{1}{r} f_1(r) \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \\
\psi_2 &= \frac{1}{r} f_2(r) \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \\
\psi_3 &= \frac{1}{r} f_3(r) \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \cos\vartheta, \\
\psi_4 &= \frac{1}{r} f_3(r) \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \sin\vartheta \cos\varphi, \\
\psi_5 &= \frac{1}{r} f_3(r) \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \sin\vartheta \sin\varphi, \\
\psi_6 &= \frac{1}{r} f_4(r) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} Y_l(\vartheta, \varphi).
\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Die Kugelfunktion $Y_l(\vartheta, \varphi)$ ist durch die Forderung

$$\frac{1}{4\pi} \int\int |Y_l(\vartheta, \varphi)|^2 \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = 1 \tag{7}$$

normiert; die Normierungsbedingung für $f_i(r)$ lautet:

$$\int_0^\infty f_i^2(r) \, dr = 1 \qquad (i = 1, 2, 3, 4). \tag{8}$$

Damit die Funktionen $\psi_1, \ldots \psi_6$ orthogonal ausfallen, müssen die $f_i(r)$ den folgenden Bedingungen genügen:

$$\left.\begin{aligned}
&\int_0^\infty f_1(r) f_2(r) \, dr = 0, \quad \delta_{l0} \cdot \int_0^\infty f_1(r) f_4(r) \, dr = 0, \\
&\delta_{l0} \int_0^\infty f_2(r) f_4(r) \, dr = 0, \quad \delta_{l1} \int_0^\infty f_3(r) f_4(r) \, dr = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Die Funktionen f_1, f_2, f_3, f_4 entsprechen verschiedenen „Schalen"; man könnte ihnen die zugehörigen Quantenzahlen (n, l) als Indizes beifügen und sie mit f_{10}, f_{20}, f_{21}, f_{nl} bezeichnen; dieser doppelten Indizierung ziehen wir jedoch die einfache Indizierung f_1, f_2, f_3, f_4 vor.

3. Wir müssen den Ausdruck (1) für die Energie berechnen. In diesem Ausdruck bezeichnen wir die Summe der einfachen Integrale mit W_1, die Summe der Doppelintegrale mit W_2; wir haben also

$$W = W_1 + W_2. \tag{10}$$

Die Berechnung von W_1 ist ganz elementar; man erhält

$$W_1 = \int_0^\infty \left[\left(\frac{df_1}{dr}\right)^2 + \left(\frac{df_2}{dr}\right)^2 + 3\left(\frac{df_3}{dr}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{df_4}{dr}\right)^2 + \frac{6}{r^2} f_3^2 + \frac{l(l+1)}{2r^2} f_4^2\right] dr$$

$$- \int_0^\infty (2f_1^2 + 2f_2^2 + 6f_3^2 + f_4^2)\frac{11}{r}\, dr. \tag{11}$$

Das erste Integral ist die mittlere kinetische Energie der Elektronen, das zweite die mittlere potentielle Energie der Elektronen mit dem Kern (ohne Wechselwirkungsenergie).

Die Berechnung der Wechselwirkungsenergie W_2 ist etwas schwieriger, kann aber folgendermaßen vollzogen werden. Wir setzen:

$$\varrho_2(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}') = \varrho(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}'), \qquad \varrho_1(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}') = \varrho(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}') + \sigma(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}'), \tag{12}$$

wo nach (4) $\varrho(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')$ und $\sigma(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')$ die folgende Bedeutung haben:

$$\left.\begin{aligned} \varrho(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}') &= \frac{1}{4\pi r r'}(f_1 f_1' + f_2 f_2' + 3 f_3 f_3' \cos\gamma), \\ \sigma(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}') &= \frac{1}{4\pi r r'} f_4 f_4' \overline{Y_l(\vartheta, \varphi)}\, Y_l(\vartheta', \varphi'). \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Hier ist zur Abkürzung

$$f_i = f_i(r), \quad f_i' = f_i(r')$$

und

$$\cos\gamma = \cos\vartheta\cos\vartheta' + \sin\vartheta\sin\vartheta'\cos(\varphi - \varphi') \tag{14}$$

gesetzt. Wir bezeichnen ferner

$$d\omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi, \quad d\omega' = \sin\vartheta'\, d\vartheta'\, d\varphi'. \tag{15}$$

Die Wechselwirkungsenergie W_2 lautet dann:

$$W_2 = \iint [2\varrho(\mathfrak{r})\varrho(\mathfrak{r}') - |\varrho(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')|^2 + 2\varrho(\mathfrak{r})\sigma(\mathfrak{r}')$$
$$- \varrho(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')\sigma(\mathfrak{r}', \mathfrak{r})] \frac{r^2\, dr\, d\omega\, r'^2\, dr'\, d\omega'}{\sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr'\cos\gamma}}. \tag{16}$$

Wegen

$$\sigma(\mathfrak{r})\sigma(\mathfrak{r}') - |\sigma(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')|^2 = 0$$

haben sich im Integral die in σ quadratischen Glieder herausgehoben; dadurch wird die Berechnung des Integrals wesentlich erleichtert. Wir benutzen die Reihenentwicklung

$$\frac{1}{\sqrt{r^2+r'^2-2rr'\cos\gamma}} = \sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)\,K_n(r,r')\,P_n(\cos\gamma), \tag{17}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} K_n(r,r') &= \frac{1}{2n+1}\frac{r'^n}{r^{n+1}} \quad \text{für} \quad r' \leqslant r, \\ K_n(r,r') &= \frac{1}{2n+1}\frac{r^n}{r'^{n+1}} \quad \text{für} \quad r' \geqslant r \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

gesetzt ist, und die Integraleigenschaft der Kugelfunktionen

$$\frac{2n+1}{4\pi}\int Y_l(\vartheta',\varphi')\,P_n(\cos\gamma)\,d\omega' = \delta_{nl}\,Y_n(\vartheta,\varphi). \tag{19}$$

Als Beispiel wollen wir hier das Glied

$$J = \iint \varrho(\mathfrak{r},\mathfrak{r}')\,\sigma(\mathfrak{r}',\mathfrak{r})\,\frac{r^2\,dr\,d\omega\,r'^2\,dr'\,d\omega}{\sqrt{r^2+r'^2-2rr'\cos\gamma}}$$

im Ausdruck (16) für W_2 auswerten. Dies Integral lautet ausführlicher

$$J = \frac{1}{(4\pi)^2}\iint f_4 f_4'\,dr\,dr' \iint [f_1 f_1' + f_2 f_2' + 3 f_3 f_3' \cos\gamma]$$
$$\cdot\, Y_l(\vartheta,\varphi)\,Y_l(\vartheta',\varphi')\,\frac{d\omega\,d\omega'}{\sqrt{r^2+r'^2-2rr'\cos\gamma}}.$$

Wegen

$$(2n+1)\,x\,P_n(x) = (n+1)\,P_{n+1}(x) + n\,P_{n-1}(x)$$

haben wir

$$\frac{f_1 f_1' + f_2 f_2' + 3 f_3 f_3' \cos\gamma}{\sqrt{r^2+r'^2-2rr'\cos\gamma}}$$
$$= \sum_{n=0}^{\infty}\{(f_1 f_1' + f_2 f_2')(2n+1)\,K_n + 3 f_3 f_3'[n K_{n-1} + (n+1)\,K_{n+1}]\}\,P_n(\cos\gamma),$$

und die Integration nach $d\omega'$ und $d\omega$ ergibt

$$J = \iint f_4 f_4' \left\{(f_1 f_1' + f_2 f_2')\,K_l + 3 f_3 f_3'\left[\frac{l}{2l+1}K_{l-1} + \frac{l+1}{2l+1}K_{l+1}\right]\right\} dr\,dr'.$$

Um die Integration nach r' auszuführen, setzen wir

$$F_l^{ik}(r) = \int_0^\infty f_i(r')\, f_k(r')\, K_l(r, r')\, dr'. \tag{20}$$

Dann wird

$$J = \int_0^\infty \left\{ f_1 f_4 F_l^{14} + f_2 f_4 F_l^{24} + 3 f_3 f_4 \left[\frac{l}{2l+1} F_{l-1}^{34} + \frac{l+1}{2l+1} F_{l+1}^{34} \right] \right\} dr.$$

Nach diesem Muster lassen sich auch die übrigen Integrale in (16) auswerten und man bekommt

$$\begin{aligned} W_2 = \int_0^\infty \Big\{ & \frac{1}{2} (2 f_1^2 + 2 f_2^2 + 6 f_3^2 + f_4^2)(2 F_0^{11} + 2 F_0^{22} + 6 F_0^{33} + F_0^{44}) \\ & - f_1^2 F_0^{11} - f_2^2 F_0^{22} - 3 f_3^2 (F_0^{33} + 2 F_2^{33}) - \tfrac{1}{2} f_4^2 F_0^{44} \\ & - 2 f_1 f_2 F_0^{12} - 6 f_1 f_3 F_1^{13} - f_1 f_4 F_l^{14} - 6 f_2 f_3 F_1^{23} \\ & - f_2 f_4 F_l^{24} - 3 f_3 f_4 \left[\frac{l}{2l+1} F_{l-1}^{34} + \frac{l+1}{2l+1} F_{l+1}^{34} \right] \Big\} dr. \end{aligned} \tag{21}$$

In dieser Formel liefern die Glieder, welche Produkte verschiedener Funktionen f_i enthalten (die letzten zwei Zeilen des Integrands), die Austauschenergie; die übrigen Glieder kommen im wesentlichen auch in der Theorie von Hartree vor†.

4. Jetzt sind wir imstande, die Variationsgleichungen aufzustellen. Wir müssen die Energie $W = W_1 + W_2$ variieren unter den Nebenbedingungen (8) und (9). Bei der Variation von W_2 ist zu beachten, daß die zu variierenden Funktionen auch implizite in den Koeffizienten $F_l^{ik}(r)$ auftreten. Wir können nun zwei Arten der Variation von W_2 unterscheiden: die „vollständige" Variation, δW_2, wo sowohl $f_i(r)$ als auch $F_l^{ik}(r)$ variiert wird, und die „partielle" Variation $\delta^* W_2$, wo nur $f_i(r)$ variiert, $F_l^{ik}(r)$ dagegen als fest betrachtet wird. Es ist leicht einzusehen, daß zwischen den beiden Variationen die Beziehung

$$\delta W_2 = 2\, \delta^* W_2 \tag{22}$$

besteht. Durch diese Bemerkung wird die Aufstellung der Variationsgleichungen erleichtert, denn die Variation $\delta^* W_2$ ist bequemer auszurechnen.

† Eine vorläufige Rechnung hat gezeigt, daß für das Natriumatom im Grundzustand die Austauschglieder etwa 3% des gesamten Wertes von W_2 betragen.

Die Variationsgleichungen lauten:

$$-\frac{d^2 f_1}{dr^2}+2\left(-\frac{11}{r}+F_0^{11}+2F_0^{22}+6F_0^{33}+F_0^{44}\right)f_1$$
$$-2F_0^{21}f_2-6F_1^{31}f_3-F_l^{41}f_4=\lambda_{11}f_1+\lambda_{21}f_2+\lambda_{41}\delta_{l0}f_4, \tag{23}$$

$$-\frac{d^2 f_2}{dr^2}+2\left(-\frac{11}{r}+2F_0^{11}+F_0^{22}+6F_0^{33}+F_0^{14}\right)f_2$$
$$-2F_0^{12}f_1-6F_1^{32}f_3-F_l^{42}f_4=\lambda_{12}f_1+\lambda_{22}f_2+\lambda_{42}\delta_{l0}f_4, \tag{24}$$

$$-3\frac{d^2 f_3}{dr^2}+6\left(\frac{1}{r^2}-\frac{11}{r}+2F_0^{11}+2F_0^{22}+5F_0^{33}-2F_2^{33}+F_0^{44}\right)f_3$$
$$-6F_1^{13}f_1-6F_1^{23}f_2-3\left(\frac{l+1}{2l+1}F_{l+1}^{34}+\frac{l}{2l+1}F_{l-1}^{34}\right)f_4$$
$$=\lambda_{33}f_3+\lambda_{43}\delta_{l1}f_4, \tag{25}$$

$$-\frac{1}{2}\frac{d^2 f_4}{dr^2}+\left[\frac{l(l+1)}{2r^2}-\frac{11}{r}+2F_0^{11}+2F_0^{22}+6F_0^{33}\right]f_4$$
$$-F_l^{14}f_1-F_l^{24}f_2-3\left[\frac{l+1}{2l+1}F_{l+1}^{34}+\frac{l}{2l+1}F_{l-1}^{34}\right]f_3$$
$$=\lambda_{14}\delta_{l0}f_1+\lambda_{24}\delta_{l0}f_2+\lambda_{34}\delta_{l1}f_3+\lambda_{44}f_4. \tag{26}$$

Die letzte Gleichung ist die Wellenlgeichung für das Valenzelektron, die ersten drei diejenigen für die inneren Elektronen. Die Konstanten $\lambda_{ik}=\lambda_{ki}$ sind Lagrangesche Faktoren. Die nichtdiagonalen Glieder (z. B. die mit f_1, f_2, f_3 in der letzten Gleichung) beschreiben den Austausch.

5. Die durch die Formel (20) definierten Koeffizienten $F_l^{ik}(r)$ unseres Gleichungssystems genügen der Differentialgleichung

$$r^2\frac{d^2F_l^{ik}}{dr^2}+2r\frac{dF_l^{ik}}{dr}-l(l+1)F_l^{ik}=-f_i(r)f_k(r), \tag{27}$$

und zwar ist F_l^{ik} diejenige Lösung dieser Gleichung, die im Unendlichen verschwindet und für $r=0$ endlich bleibt. Die durch (18) definierte Größe $K_l(r,r')$ ist die Greensche Funktion des selbstadjungierten Differentialausdruckes auf der linken Seite von (27). Die numerische Integration der Differentialgleichung (27) bietet ein bequemes Mittel zur Berechnung der Funktionen $F_l^{ik}(r)$, wenn die $f_i(r)$ bekannt sind. Der Ausdruck (20) für $F_l^{ik}(r)$ lautet, ausführlicher geschrieben,

$$F_l^{ik}(r)=\frac{1}{(2l+1)r^{l+1}}\int_0^r f_i(r')f_k(r')r'^l dr'+\frac{r^l}{2l+1}\cdot\int_r^\infty f_i(r')f_k(r')\frac{dr'}{r'^{l+1}}. \tag{28}$$

Wenn $f_i(r) f_k(r)$ im Unendlichen genügend stark verschwindet (was hier immer zutrifft, da wir nur das Punktspektrum betrachten), kann man den Ausdruck (28) folgendermaßen umformen:

$$F_l^{ik}(r) = \frac{C_l^{ik}}{r^{l+1}} - R_l^{ik}(r), \tag{29}$$

wo

$$C_l^{ik} = \frac{1}{2l+1} \int_0^\infty f_i(r) f_k(r) r^l dr \tag{30}$$

und

$$R_l^{ik}(r) = \frac{1}{2l+1} \int_r^\infty \left(\frac{r'^l}{r'^{l+1}} - \frac{r^l}{r'^{l+1}} \right) f_i(r') f_k(r') dr' \tag{31}$$

bezeichnet.

Diese Formel erlaubt, die Funktion $F_l^{ik}(r)$ für große Werte von r abzuschätzen. Nehmen wir an, die Funktion $f_i(r)$ sei für große Werte von r (die jedenfalls größer als ihre größte Wurzel sein müssen) asymptotisch gleich

$$f_i(r) = M_i r^{\alpha_i} e^{-\beta_i r} \left[1 + 0\left(\frac{1}{r}\right) \right], \tag{32}$$

dann wird

$$R_l^{ik}(r) = \frac{M_i M_k}{(\beta_i + \beta_k)^2} r^{\alpha_i + \alpha_k - 2} e^{-(\beta_i + \beta_k) r} \cdot \left[1 + 0\left(\frac{1}{r}\right) \right], \tag{33}$$

also sehr klein und in dieser Näherung unabhängig von l.

Die Formel (29) kann somit als eine asymptotische Darstellung von $F_l^{ik}(r)$ betrachtet werden, wobei das erste Glied den Näherungswert der Funktion und R_l^{ik} den (negativen) Rest darstellt. Speziell für $i = k$ und $l = 0$ ist die Konstante C_0^{kk} wegen der Normierung von $f_k(r)$ gleich 1, so daß die Funktionen $F_0^{kk}(r)$ asymptotisch gleich $1/r$ sind, was ihrer physikalischen Bedeutung als Potentiale der Einheitsladung entspricht.

6. Die numerische Integration des Gleichungssystems (23) bis (26) liefert die Werte der Funktionen $f_i(r)$. Nachdem diese Funktionen sowie die Funktionen $F_l^{ik}(r)$ ermittelt sind, kann man nach den Formeln (11) und (21) die Energie des Atoms $W = W_1 + W_2$ berechnen, wobei die Relation

$$W_1 + \tfrac{1}{2} W_2 = \lambda_{11} + \lambda_{22} + \lambda_{33} + \lambda_{44} \tag{34}$$

zur Kontrolle der Rechnungen dienen kann. Eine weitere Möglichkeit der Kontrolle bietet der Virialsatz. Die vom Virialsatz geforderte Beziehung

$2T + U = 0$ zwischen der kinetischen Energie T und der potentiellen Energie U wird nämlich auch durch unsere Näherungslösung exakt befriedigt, wie in einer demnächst erscheinenden Arbeit des Verfassers bewiesen wird. Es ist zu beachten, daß die Energie des Atoms nicht mit dem Termwert übereinstimmt; der letztere ist vielmehr gleich der Differenz der Energie im betrachteten und im ionisierten Zustand. Um den Termwert zu erhalten, hat man ein neues Gleichungssystem zu lösen, das aus dem gegebenen (23) bis (26) entsteht, wenn man alle mit dem Index 4 behafteten Größen gleich Null setzt. Die unmittelbare Berechnung des Termwerts als Differenz der Energien hat den Nachteil, daß er als kleine Differenz (von der Ordnung 0,3) zweier großen Zahlen (von der Ordnung 160) erhalten wird. Es ist deshalb zweckmäßiger, folgendermaßen zu verfahren. Man bezeichne die Lösung des Gleichungssystems für das ionisierte Atom mit $f_i^0(r)$ $(i = 1, 2, 3)$, die für das Atom im betrachteten Zustand mit $f_i(r)$ und bilde für die ersten drei Funktionen die Differenzen

$$\delta f_i = f_i - f_i^0 \quad (i = 1, 2, 3). \tag{35}$$

Für diese Differenzen δf_i läßt sich ein Gleichungssystem ableiten, aus dem sie unmittelbar berechnet werden können. Kennt man sie mit genügender Genauigkeit, so kann man auch die Differenz der Energien mit entsprechender Genauigkeit ermitteln.

7. Es bleibt noch übrig, Formeln für die Intensitäten anzugeben. Für den allgemeinen Fall wurden die entsprechenden Formeln in unserer früheren Arbeit abgeleitet [Formeln (99) und (100) l. c.]. Wir müssen jetzt die Vereinfachungen einführen, welche die sphärische Symmetrie mit sich bringt.

Wir wollen als Beispiel das Matrixelement für die Koordinate $z = r\cos\vartheta$ berechnen: die Rechnungen für $x = r\sin\vartheta\cos\varphi$ und $y = r\sin\vartheta\sin\varphi$ sind ganz analog. Wir führen folgende Bezeichnungen ein:

$$z_{ik} = \int \overline{\psi}_i(\mathfrak{r}, E)\, z\, \psi_k(\mathfrak{r}, E')\, d\tau, \tag{36}$$

$$a_{ik} = \int \overline{\psi}_i(\mathfrak{r}, E)\, \psi_k(\mathfrak{r}, E')\, d\tau, \tag{37}$$

$$A = \begin{vmatrix} a_{11} \cdots a_{16} \\ \cdots\cdots \\ a_{61} \cdots a_{66} \end{vmatrix}, \qquad A^* = \begin{vmatrix} a_{11} \cdots a_{15} \\ \cdots\cdots \\ a_{51} \cdots a_{55} \end{vmatrix}, \tag{38}$$

$$Z_{kk} = \begin{vmatrix} a_{11} \cdots a_{16} \\ \cdots\cdots \\ z_{k1} \cdots z_{k6} \\ \cdots\cdots \\ a_{61} \cdots a_{66} \end{vmatrix}, \qquad Z_{kk}^* = \begin{vmatrix} a_{11} \cdots a_{15} \\ \cdots\cdots \\ z_{k1} \cdots z_{k5} \\ \cdots\cdots \\ a_{51} \cdots a_{55} \end{vmatrix}. \tag{39}$$

Die Formel (100) unserer früheren Arbeit lautet dann

$$(E\,|\,z\,|\,E') = A^* \sum_{k=1}^{6} Z_{kk} + A \sum_{k=1}^{5} Z_{kk}^*. \tag{40}$$

Nun sind in unserem Falle die aus den Größen a_{ik} und z_{ik} gebildeten Matrizen von der Form

$$((a_{ik})) = \begin{Vmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 & 0 & 0 & a_{16} \\ a_{21} & a_{22} & 0 & 0 & 0 & a_{26} \\ 0 & 0 & a_{33} & 0 & 0 & a_{36} \\ 0 & 0 & 0 & a_{44} & 0 & a_{46} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a_{55} & a_{56} \\ a_{61} & a_{62} & a_{63} & a_{64} & a_{65} & a_{66} \end{Vmatrix}, \quad ((z_{ik})) = \begin{Vmatrix} 0 & 0 & z_{13} & 0 & 0 & z_{16} \\ 0 & 0 & z_{23} & 0 & 0 & z_{26} \\ z_{31} & z_{32} & 0 & 0 & 0 & z_{36} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & z_{46} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & z_{56} \\ z_{61} & z_{62} & z_{63} & z_{64} & z_{65} & z_{66} \end{Vmatrix}.$$

Daraus ersieht man, daß alle Determinanten Z_{kk}^* $(k = 1, 2, \ldots 5)$ verschwinden, so daß im Ausdruck (40) nur die erste Summe übrigbleibt. Um diese Summe sowie die Determinante A^* durch Integrale über $f_i(r)$ auszudrücken, führen wir die Größen

$$\beta_{ik} = \int_0^\infty f_i(r, E)\, f_k(r, E')\, dr, \tag{41}$$

$$\gamma_{ik} = \int_0^\infty f_i(r, E)\, r f_k(r, E')\, dr \tag{42}$$

ein und bezeichnen mit b_{ik} bzw. mit c_{ik} die Elemente der Matrizen

$$((b_{ik})) = \begin{Vmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & 0 & \delta_{0l}\beta_{14} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & 0 & \delta_{0l}\beta_{24} \\ 0 & 0 & \beta_{33} & \delta_{1l}\beta_{34} \\ \delta_{l0}\beta_{41} & \delta_{l0}\beta_{42} & \delta_{l1}\beta_{43} & \beta_{44} \end{Vmatrix}, \tag{43}$$

$$((c_{il})) = \begin{Vmatrix} 0 & 0 & \gamma_{13} & \gamma_{14} \\ 0 & 0 & \gamma_{23} & \gamma_{24} \\ \gamma_{31} & \gamma_{32} & 0 & \gamma_{34} \\ \gamma_{41} & \gamma_{42} & \gamma_{43} & \gamma_{44} \end{Vmatrix}. \tag{44}$$

Dann wird das Matrixelement $(E\,|\,z\,|\,E')$ gleich

$$(E\,|\,z\,|\,E') = C \cdot \frac{1}{4\pi} \int \overline{Y}_l Y_{l'} \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi,$$

wo

$$C = (b_{33})^5 \cdot \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{vmatrix} \cdot \sum_{k=1}^{4} \begin{vmatrix} b_{11} \dots b_{14} \\ \dots\dots \\ c_{k1} \dots c_{k4} \\ \dots\dots \\ b_{41} \dots b_{44} \end{vmatrix} \tag{45}$$

gesetzt ist. Ganz analog drücken sich die Matrixelemente für die Koordinaten x und y aus. Wir haben also, wenn wir die Abkürzung $d\omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ benutzen,

$$(E\,|\,x\,|\,E') = C \cdot \frac{1}{4\pi} \int \overline{Y}_l Y_{l'} \sin\vartheta \cos\varphi\, d\omega, \tag{46}$$

$$(E\,|\,y\,|\,E') = C \cdot \frac{1}{4\pi} \int \overline{Y}_l Y_{l'} \sin\vartheta \cos\varphi\, d\omega, \tag{47}$$

$$(E\,|\,z\,|\,E') = C \cdot \frac{1}{4\pi} \int \overline{Y}_l Y_{l'} \cos\vartheta\, d\omega. \tag{48}$$

Diese Ausdrücke haben dieselbe Form, wie in der gewöhnlichen Theorie, wo das Valenzelektron allein betrachtet wird, nur hat der Faktor C eine andere Bedeutung. Insbesondere bleibt die Auswahlregel in der alten Form bestehen. Der Faktor C ist näherungsweise gleich

$$C \backsim c_{44} = \int_0^\infty f_4(r, E)\, f_4(r, E')\, r\, dr.$$

Seine genaue Berechnung nach der Formel (45) bietet keine Schwierigkeiten, denn nach (43) sind die meisten Größen b_{ik} gleich Null.

8. Eine numerische Integration des Gleichungssystems (23) bis (26) sowie die Berechnung der Termwerte und der Intensitäten für Natrium ist im Optischen Institut in Leningrad in Angriff genommen; die Resultate der Rechnungen werden voraussichtlich in einer besonderen Arbeit veröffentlicht werden.

Leningrad, Physikalisches Institut der Universität.

Ramaneffekt und Konstitution der Moleküle. I.

Von **B. Trumpy** in Nidaros (Trondhjem).

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 22. April 1930.)

Die Resultate einer Untersuchung der Ramanspektren einiger strukturisomeren Alkohole werden mitgeteilt. Die gemessenen Frequenzen werden mit den Forderungen der Schwingungstheorie verglichen und einige charakteristische äußere und innere Gruppenschwingungen werden dadurch identifiziert. Die beobachteten Frequenzen stimmen recht gut mit den aus den chemischen Konstitutionsformeln ableitbaren Frequenzen überein.

1. Einleitung.

Der Ramaneffekt wird als Äußerung der Schwingungen der Atome im Molekülverband gedeutet und wurde kürzlich von Dadieu und Kohlrausch* von diesem Gesichtspunkt aus behandelt. Sie versuchten, die elementare Theorie auf die Atomschwingungen anzuwenden, um aus den gegebenen Ramanfrequenzen auf das schwingende System und seine Eigenschaften zurückschließen zu können. Das ist auch trotz der Unvollkommenheit der Theorie in einer der übersichtlichsten Fälle gewissermaßen gelungen, indem nachgewiesen wurde, wie innerhalb homologer Reihen — z. B. der Methanreihe — die Ramanfrequenzen bestimmten Gruppenschwingungen zugeschrieben werden konnten, und innerhalb der Reihe die von der Theorie geforderten Gesetzmäßigkeiten folgten.

Um diese Tatsachen näher zu beleuchten, haben wir die Ramanfrequenzen einiger sehr ähnlich gebauten Moleküle gemessen und geben unten die ersten Resultate dieser Untersuchungen wieder.

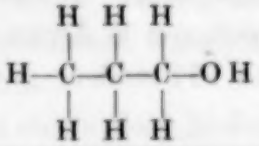
Vorläufig wurden die Ramanfrequenzen der Alkohole: C_3H_7OH und C_4H_9OH gemessen, und sowohl die normalen als die sekundären und

---

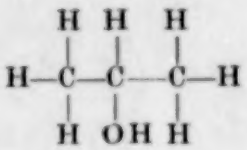
* A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 251, 1930.

Iso-Verbindungen wurden untersucht. Die Chemiker verwenden für diese Moleküle die folgenden Konstitutionsformeln:

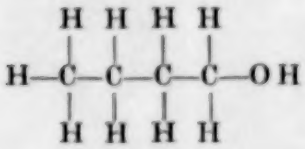
n-Propylalkohol:



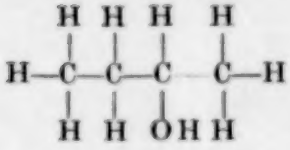
sek. Propylalkohol:



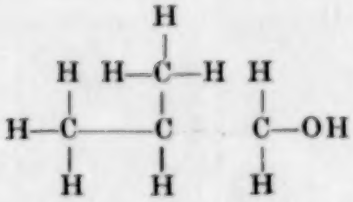
n-Butylalkohol:



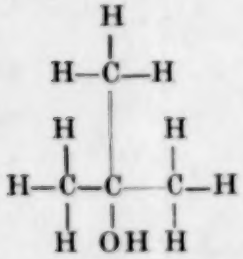
sek. Butylalkohol:



Isobutylalkohol:



tert. Butylalkohol:



2. Experimentelles.

Die Versuchsanordnung war der von Wood* angegebenen sehr ähnlich. Das innere Gefäß, das die zu untersuchende Substanz enthalten soll, war ungefähr 15 cm lang und 3 cm weit. Eine kreisförmige planparallele Glasplatte wurde an das eine Ende angeschmolzen. Das äußere Rohr für Wasserkühlung hatte eine Weite von 4,5 cm. Als Beleuchtungsquelle wurde eine Quarzlampe für Wechselstrom verwendet, sie wurde möglichst

* R. W. Wood, Phil. Mag. **6**, 729, 1928.

nahe an den Apparat gebracht, und sowohl die Lampe als das Glasgefäß waren mit Reflektoren von poliertem Aluminiumblech umgeben.

Es wurde ein Spektrograph mit Konkavgitter angewandt, der in erster Ordnung eine Dispersion von 17 Å/mm gab. Die Expositionszeiten waren im allgemeinen 14 bis 18 Stunden.

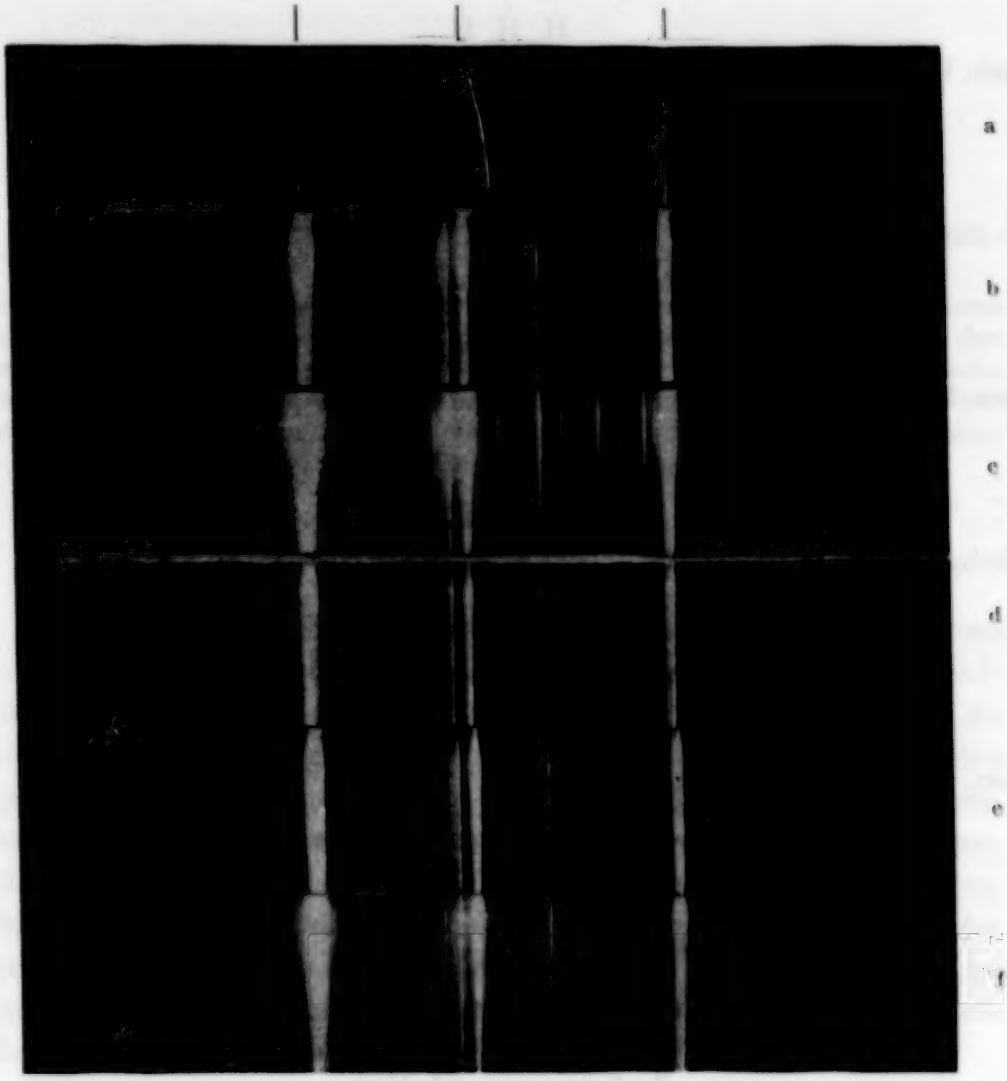


Fig. 1. Ramanspektren der Propyl- und Butylalkohole.
a) Quecksilber, b) n-Propylalkohol, c) sek. Propylalkohol, d) n-Butylalkohol, e) sek. Butylalkohol, f) Isobutylalkohol.

Die normalen und sekundären Alkohole wurde in freundlichster Weise von Dr. E. Berner überlassen. Sie waren für seine Refraktionsversuche hergestellt und von äußerster Reinheit*. Der Isobutylalkohol und der tertiäre Butylalkohol waren von E. Merck geliefert.

* E. Berner, ZS. f. Phys. u. Chem. **141**, 91, 1929.

3. Ergebnisse.

In Fig. 1 geben wir die Kopien einiger der aufgenommenen Platten: *a* ist das Quecksilberspektrum, *b* das Spektrum des normalen Propylalkohols, *c* sekundärer Propylalkohol, *d* Butylalkohol, *e* sekundärer Butylalkohol und *f* Isobutylalkohol.

Die Platten wurden mit einem Zeiss-Meßmikroskop ausgemessen. Die Resultate geben wir in Tabelle 1, 2, 3, 4, 5 und 6 wieder. Einige der Linien sind sehr schwach und breit. Die Wellenlängen solcher Linien sind nicht ohne photometrische Untersuchungen mit einer Genauigkeitsgrenze besser als 0,5 Å anzugeben. Solche Linien sind in den Tabellen als breit bezeichnet. In der ersten Kolumne werden die Wellenlängen der wichtigsten Ramanlinien in Ångström angegeben, in der zweiten Kolumne die Wellenlänge der erregenden Hg-Linie, in der dritten ($\Delta\nu$) die berechneten Frequenzen der Ramanlinien in cm^{-1} und in der vierten fügen wir einige Anmerkungen dazu. So sind die Zahlen in den Klammern die abgeschätzten Intensitäten der Ramanlinien, und weiter wird hier angegeben, ob die Linie als breit oder schmal zu bezeichnen ist.

Tabelle 1. n-Propylalkohol.

λ Ra	Erregende Hg-Linie	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Anmerkungen
4086,5	3650,14	2924,0	(5) breit
4094,5	3650,14	2971,9	(4)
4123,6	4046,80	460,1	(0) schmal
4192,3	4046,80	857,3	(3) schmal
4197,4	4046,80	886,3	(1) schmal
4211,0	4046,80	963,2	(0)
4226,7	4046,80	1051,4	(2)
4235,0	4046,80	1097,0	(0)
4268,0	4046,80	1280,0	(0) breit (2 Linien)
4299,0	4046,80	1447,7	(3) breit
4447,2	4358,34	458,3	(1) schmal
4527,6	4358,34	857,5	(3) schmal
4533,3	4358,34	885,3	(1) schmal
4550,2	4358,34	967,2	(1)
4568,0	4358,34	1052,8	(1)
4579,6	4046,80	2874,0	(5)
4590,5	4046,80	2926,0	(5) breit
4599,6	4046,80	2969,0	(3)
4617,0	4358,34	1285,1	(0) breit
4651,80	4358,34	1447,0	(3) breit

Die wichtigsten Ramanfrequenzen des Propylalkohols sind:

$\Delta\nu$:	459,2	857,4	885,8	965,2	1052,1	1097,0
	(1)	(3)	(1)	(1)	(1)	(0)
	1282,5	1447,4	2874,0	2925,0	2970,5	
	(0)	(3)	(5)	(5)	(3)	

Tabelle 2. Sek. Propylalkohol.

λ Ra	Erregende Hg-Linie	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Anmerkungen
4087,0	3650,14	2927,1	(5)
4094,7	3650,14	2973,1	(5) schmal
4127,0	4046,80	480,0	(0)
4184,9	4046,80	815,2	(4) schmal
4208,1	4046,80	946,9	(2)
4217,9	4077,80	814,3	(0) schmal
4238,1	4046,80	1115,0	(1) breit
4299,1	4046,80	1449,7	(2) z. schmal
4451,0	4358,34	478,0	(0)
4518,5	4358,34	813,0	(4) schmal
4545,9	4358,34	946,4	(2)
4579,1	4046,80	2871,6	(5)
4586,0	4046,80	2925,0	(5) breit
4598,9	4046,80	2970,8	(5) schmal
4652,0	4358,34	1448,0	(2) z. schmal

Die wichtigsten Ramanfrequenzen des sekundären Propylalkohols sind:

$\Delta\nu$:	479,0	814,2	946,7	1115,0	1448,9	2871,6	2926,1	2972,0
	(0)	(4)	(2)	(1)	(2)	(5)	(5)	(5)

Hierzu kommt eine Frequenz um 1326 cm^{-1}, die aber sehr schwach ist und deren Existenz uns etwas unsicher erscheint.

Tabelle 3. n-Butylalkohol.

λ Ra	Erregende Hg-Linie	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Anmerkungen
4083,0	3650,14	2903,5	(5) schmal
4088,0	3650,14	2933,4	(3) schmal
4093,0	3650,14	2963,3	(4) schmal
4132,0 ?	4046,80	509,0	(0) schmal
4186,3	4046,80	823,3	(3) breit
4197,1	4046,80	884,6	(0) breit
4209,0	4046,80	952,0	(1)
4222,0	4046,80	1025,1	(0)
4228,6	4046,80	1062,0	(1)
4236,2	4046,80	1104,5	(0) schmal
4270,5	4046,80	1294,0	(3) schmal
4298,6	4046,80	1447,0	(4) breit
4458,2 ?	4358,34	512,8	(0) schmal
4520,4	4358,34	822,3	(3) breit
4533,3	4358,34	885,3	(0)
4547,3	4358,34	953,2	(2) breit
4577,8	4046,80	2865,4	(5) schmal
4585,7	4046,80	2903,1	(5) schmal
4591,6	4046,80	2931,1	(3) schmal
4598,0	4046,80	2961,4	(4) schmal
4618,4	4358,34	1291,6	(3) schmal
4652,0	4358,34	1448,0	(4) breit

Die wichtigsten Frequenzen des Butylalkohols sind:

$\Delta\nu$:	510,9	822,8	885,0	952,6	1025,1	1062,0	
	(0)	(3)	(0)	(1)	(0)	(1)	
	1104,5	1292,8	1447,5	2865,4	2903,3	2932,3	2962,4
	0	(3)	(4)	(5)	(5)	(3)	(4)

Tabelle 4. Sek. Butylalkohol.

λ Ra	Erregende Hg-Linie	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Anmerkungen
4086,1	3650,14	2922,1	(5) schmal
4094,3	3650,14	2969,9	(4) schmal
4129,0	4046,80	491,8	(1)
4176,8	4046,80	768,8	(2) schmal
4184,6	4046,80	813,5	(3) schmal
4200,8	4046,80	905,6	(0) schmal
4215,0	4046,80	986,0	(2) breit
4236,8	4046,80	1107,8	(2) breit
4299,6	4046,80	1449,2	(3) breit
4454,0	4358,34	492,5	($^1/_2$)
4509,4	4358,34	768,4	(1) schmal
4519,0	4358,34	815,5	(2) schmal
4537,2	4358,34	904,1	(0) schmal
4554,3	4358,34	986,9	(1) breit
4579,1	4046,80	2869,2	(5) schmal
4590,2	4046,80	2924,4	(5) schmal
4599,2	4046,80	2967,1	(4) schmal
4651,5	4358,34	1445,7	(2) breit

Die wichtigsten Ramanfrequenzen des sekundären Butylalkohols sind:

$\Delta\nu$:	492,2	768,6	814,5	904,9	986,5	1107,8	1448,0	2869,2	2923,3	2968,5
	(1)	(2)	(3)	(0)	(1)	(2)	(3)	(5)	(5)	(4)

Hierzu kommt eine sehr schwache Linie, die ungefähr bei $\Delta\nu = 1330\,\mathrm{cm}^{-1}$ liegt. Die Existenz dieser Frequenz ist aber nicht ganz sichergestellt.

Tabelle 5. Isobutylalkohol.

λ Ra	Erregende Hg-Linie	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Anmerkungen
4092,8	3650,14	2962,1	(4) breit
4129,0	4046,8	491,8	(1) schmal
4179,4	4046,8	783,7	(0) schmal
4184,9	4046,8	815,2	(3) schmal
4209,0	4046,8	952,0	(0) breit
4225,0 ?	4046,8	1041,9	(0) breit
4240,1	4046,8	1126,2	(1) breit
4266,0 ?	4046,8	1270,0	(0) breit
4300,0	4046,8	1454,6	(3) breit
4453,8	4358,34	491,6	(1) schmal
4512,7	4358,34	784,6	(1) schmal
4518,9	4358,34	815,0	(3) schmal
4547,5	4358,34	954,1	(1) breit
4578,0	4046,8	2869,7	(5)
4597,9	4046,8	2960,9	(4) breit
4617,0	4358,34	1285,0	(0) breit
4652,6	4358,34	1450,7	(3) breit

Die wichtigsten Ramanfrequenzen des Isobutylalkohols sind:

$\Delta\nu$:	491,7	784,2	815,1	953,1	1041,9?
	(1)	(0)	(3)	(1)	(0)
	1126,2	1277,5	1452,7	2869,7	2960,9
	(1)	(0)	(3)	(5)	(4)

Tabelle 6. Tert. Butylalkohol.

λ Ra	Erregende Hg-Linie	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Anmerkungen
4084,9	3650,14	2914,8	(4)
4095,0	3650,14	2975,1	(5)
4173,1	4046,80	747,6	(4) schmal
4201,4	4046,80	909,0	(2) breit
4219,1 ?	4046,80	1008,8	(0) schmal
4236,0 ?	4046,80	1103,3	(0) schmal
4255,0	4046,80	1208,7	(1) breit
4299,3	4046,80	1450,8	(3) breit
4505,3	4358,34	748,2	(4) schmal
4538,5	4358,34	910,5	(2) breit
4578,0 ?	4046,80	2867,0	(0) breit
4588,1	4046,80	2914,50	(4)
4600,3	4046,80	2972,3	(5)
4652,0	4358,34	1448,0	(3) breit

Die wichtigsten Ramanfrequenzen des tertiären Butylalkohols sind:

$\Delta\nu$:	747,9	909,8	1008,8 (?)	1103,3 (?)	
	(4)	(2)	(0)	(0)	
	1208,7	1449,1	2867,0 (?)	2914,7	2973,7
	(1)	(3)	(0)	(4)	(5)

4. Äußere und innere Schwingungen.

Dadieu und Kohlrausch haben die elementare Schwingungstheorie auf die Atomschwingungen angewandt und die „inneren" und „äußeren"

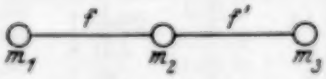


Fig. 2. Molekülmodell.

Schwingungen des Atomverbandes definiert. Ein System von drei Massen m_1, m_2 und m_3 (Fig. 2) mit den Bindungskräften f und f' kann die zwei Longitudinalschwingungen mit den Frequenzen ω_1 und ω_2 ausführen:

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{1}{4\pi^2}\frac{1}{2}\left[\left(\frac{f}{\mu}+\frac{f'}{\mu'}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{f}{\mu}+\frac{f'}{\mu'}\right)^2 - 4\frac{f'}{\mu'}\cdot\frac{f}{\mu''}}\right],$$

wo

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}, \quad \frac{1}{\mu'} = \frac{1}{m_2}+\frac{1}{m_3}, \quad \frac{1}{\mu''} = \frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2+m_3}$$

ist. Wenn hier f/μ klein genug ist, um additiv neben f'/μ' vernachlässigt werden zu können, bekommt man:

$$\omega_1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f'}{\mu'}} \quad \text{und} \quad \omega_2 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu''}}.$$

Die erste dieser Frequenzen ω_1 ist nur von den zwei Massen m_2 und m_3 und der rücktreibenden Kraft f' abhängig. Diese vom übrigen Aufbau des Moleküls unabhängige Schwingung wird als „innere" Schwingung bezeichnet und ist also für eine bestimmte Gruppe, CH, C=O, C=C usw. charakteristisch. Die zweite Frequenz ω_2 ist nur von

$$\frac{1}{\mu''} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2 + m_3}$$

abhängig, was dahin gedeutet werden kann, daß die ganze Molekülgruppe $m_2 + m_3$ gegen den Rest m_1 schwingt. Dies ist dann als eine äußere Schwingung zu charakterisieren.

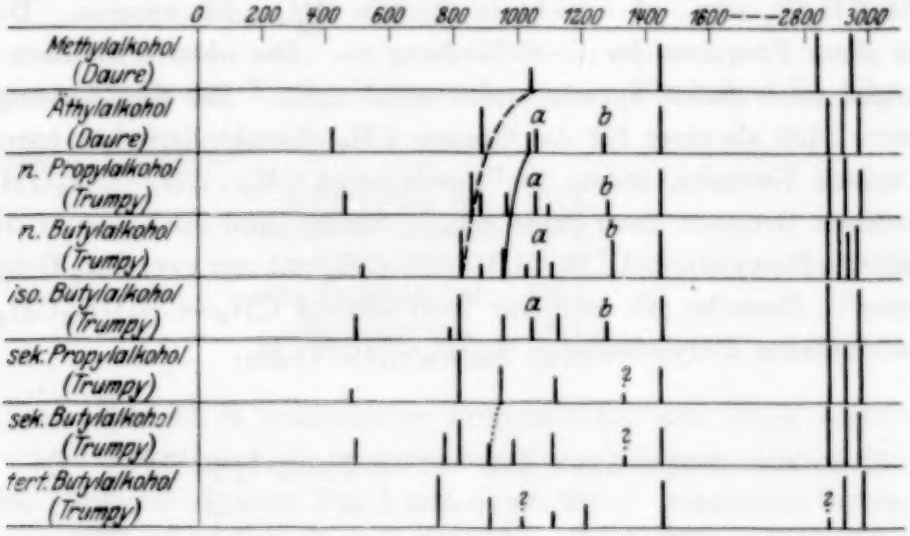


Fig. 3. Die Ramanfrequenzen (cm^{-1}) der Alkoholreihe.

Wir werden im folgenden unsere Messungen von dem Gesichtspunkt dieser elementaren Theorie diskutieren. Der besseren Übersicht halber sind in Fig. 3 die Ramanspektren der untersuchten Alkohole graphisch dargestellt und zum Vergleich sind auch die von Dadieu und Kohlrausch angegebenen, von Daure gemessenen Spektren der zwei ersten Alkohole: Methyl und Äthylalkohol, in der Figur mitgenommen.

5. Ramanfrequenz der Verbindungstype $-\overset{H}{\underset{H}{C}}-$.

Gemeinsam für sämtliche Spektren ist die starke Linie bei $\Delta\nu$ = ungefähr 1450 cm^{-1}. Wir finden für:

n C_3H_7OH:	1447
sek. C_3H_7OH:	1449
n C_4H_9OH:	1448
sek. C_4H_9OH:	1448
iso C_4H_9OH:	1453
tert. C_4H_9OH:	1449

Die Frequenz 1450 ist als innere Schwingung des Molekülverbands zu charakterisieren und ist von Dadieu und Kohlrausch der Bindung $-\overset{H}{\underset{H}{C}}-$ zugeschrieben worden.

Sie ist in Methylalkohol CH_3OH, in Essigsäure CH_3COOH, Methylenchlorid CH_2Cl_2 usw., aber nicht in Methan CH_4 nachgewiesen. Daure ordnet diese Frequenz der C—C-Bindung zu. Die oben erwähnten Beispiele und auch andere sprechen aber nicht dafür. Für die Deutung der Frequenz 1450 als einer für die Gruppe CH_2 charakteristischen sprechen auch unsere Versuche, indem in Propylalkohol $CH_3—CH_2—CH_2OH$ mit drei solchen Gruppen diese Linie relativ stärker und auch breiter als in sekundärem Propylalkohol $CH_3—CHOH—CH_3$ mit nur zwei CH_2-Gruppen vorkommt. Dasselbe gilt auch für Butylalkohol $CH_3—CH_2CH_2CH_2OH$ und sekundären Butylalkohol $CH_3CH_2CHOHCH_3$.

6. Ramanfrequenzen der Verbindungstype $H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-C$.

Dadieu und Kohlrausch ordnen der Gruppe $H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-C$ die Frequenzen 2865 und 2929 zu.

Wir finden in:

n-Propylalkohol:	2874, 2925,
sek. Propylalkohol:	2871, 2926,
n-Butylalkohol:	2865, 2903, 2932,
sek. Butylalkohol:	2869, 2925,
Isobutylalkohol:	2870,
tert. Butylalkohol:	2915.

Die Frequenzen sind in verschiedenen Fällen äußerst konstant. Jedoch gibt es mehrere Unregelmäßigkeiten, die die Einfachheit der Regel von Dadieu und Kohlrausch störend beeinflussen.

So hat sich bei n-Butylalkohol mit einer Atomgruppe der Form CH_3—C die Linie 2925 in zwei Linien aufgespaltet, was für die sekundäre Verbindung mit zwei solchen Gruppen nicht der Fall ist.

Weiter ist in Isobutylalkohol mit zwei Atomgruppen der Form CH_3—C die Frequenz 2929 überhaupt nicht nachweisbar, während die Frequenz 2870 besonders stark hervortritt. In tert. Butylalkohol mit drei Gruppen der Form CH_3—C ist umgekehrt die Frequenz um 2915 sehr stark vorhanden, während die Frequenz 2870 sehr schwach ist, oder überhaupt nicht existiert. Möglicherweise steht diese Tatsache mit der Verzweigung der Kohlenstoffkette dieser Alkohole in Verbindung.

7. Ramanfrequenzen der Verbindungstype $X-\overset{H}{\underset{H}{C}}-X$.

Eine andere Frequenz um 2967 wird von Dadieu und Kohlrausch der Atomgruppierung $X-\overset{H}{\underset{H}{C}}-X$ zugeschrieben. Wir haben die folgenden Frequenzen gefunden:

n-Propylalkohol:	2971,
sek. Propylalkohol:	2972,
n-Butylalkohol:	2962,
sek. Butylalkohol:	2968,
Isobutylalkohol:	2961,
tert. Butylalkohol:	2974.

Diese Linie ist in sekundärem Propylalkohol sehr stark vorhanden, relativ sehr viel stärker als in normalem Propylalkohol. Man sieht z. B. auf den Photometerkurven Fig. 4 und 5, wie für die sekundäre Verbindung die Linie 2972 stärker als die naheliegenden Linien 2872 und 2926 hervortritt, während für die normale Verbindung diese Frequenz kaum sichtbar ist. Das ist um so merkwürdiger, als die sekundäre Verbindung die Atomgruppierung X—CH_2—X überhaupt nicht enthält. Man könnte annehmen, daß in diesem Falle die Frequenz 2972 der sekundären Verbindung der Atomgruppierung HCX_3 zuzuordnen ist. So ist von Dadieu und Kohlrausch die naheliegende Frequenz 2986 in den Verbindungen HCl_2CCCl_2H und HBr_2CCBr_2H gefunden und ist in diesem Falle offenbar der Atomgruppierung HCX_3 zuzuordnen. Gegen diese Auffassung spricht aber

die Tatsache, daß in dem tertiären Butylalkohol, der weder die Gruppe $X—CH_2—X$ noch die Gruppe $H—C—X_3$ enthält, jedoch die Frequenz

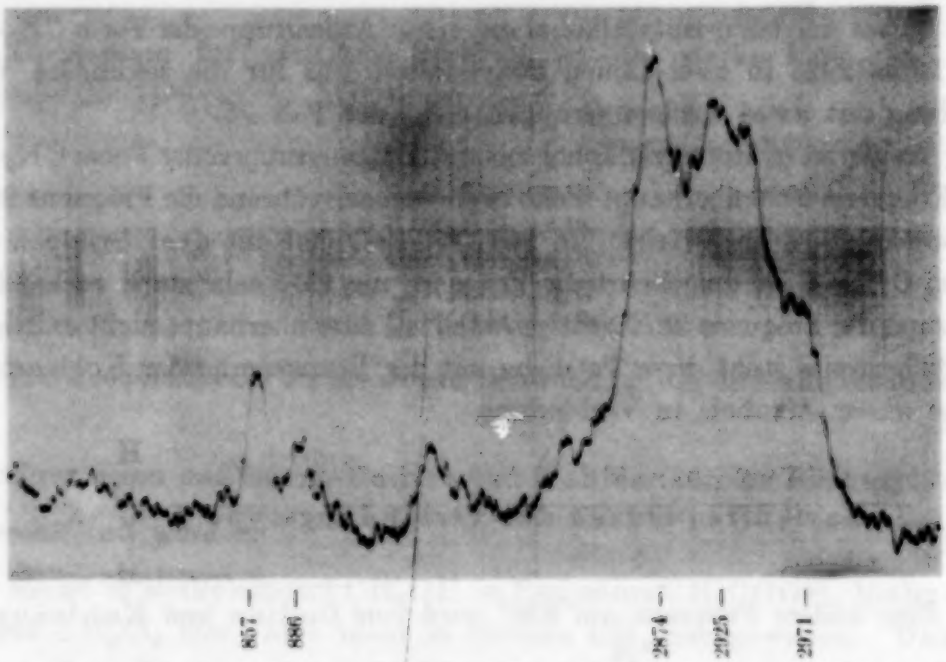


Fig. 4. Photometerkurve einiger Ramanlinien des normalen Propylalkohols.

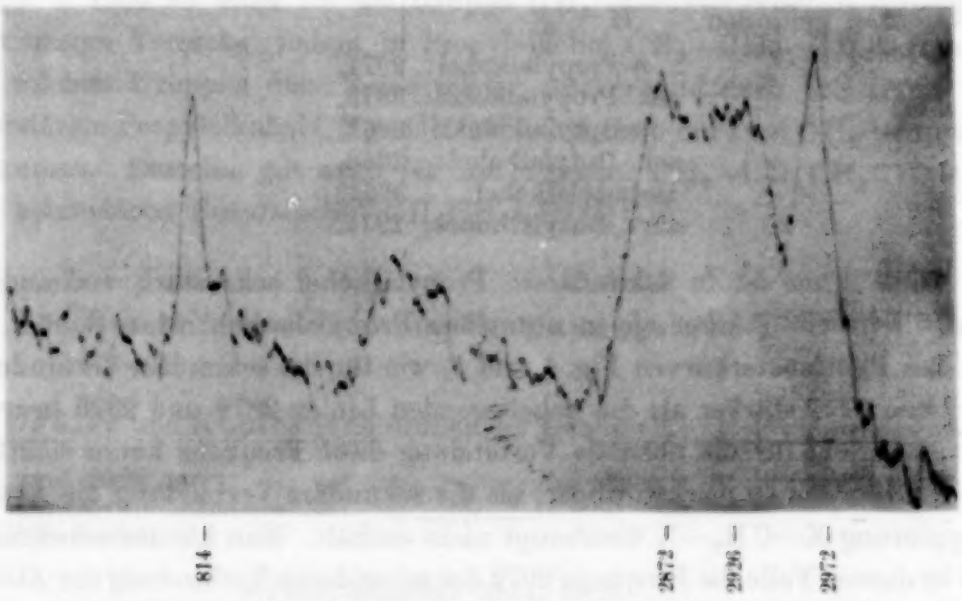


Fig. 5. Photometerkurve einiger Ramanlinien des sekundären Propylalkohols.

2974 sehr stark vorhanden ist. Die oben erwähnte Zuordnung von Dadieu und Kohlrausch besitzt deshalb keine allgemeine Gültigkeit. Man muß

überhaupt bei der Zuordnung bestimmter Frequenzen zu bestimmten Bindungen vorsichtig sein. Eigentlich sollten die Schwingungen des Moleküls als Ganzes behandelt und in ihre Hauptschwingungen zerlegt werden.

8. Schwingungen der OH-Gruppe.

Wir wenden uns jetzt den variablen Frequenzen der äußeren Schwingungen zu. Wenn man das Ramanspektrum des Methylalkohols mit dem des Methans vergleicht, ergibt sich, daß die Linie des Methylalkohols um 1040 cm^{-1} offenbar der Gruppenschwingung $(CH_3)(OH)$ zuzuordnen ist.

Gehen wir in der Reihe der normalen Alkohole zu den höheren Gliedern über, und nehmen wir an, daß (OH) dann gegen die Gruppen (C_2H_5) (C_3H_7) und (C_4H_9) schwingen kann, so muß man, wenn f angenähert denselben Wert beibehält, erwarten, daß die Frequenzen dabei proportional $\sqrt{\frac{1}{\mu}}$ verändert werden*. Wenn man f so wählt, daß die theoretische Frequenz $(C_4H_9)(OH)$ mit der von uns beobachteten 823 übereinstimmt, bekommt man die folgenden Werte (Tabelle 7).

Tabelle 7.

Schwingung	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	Beobachter
$(CH_3)(OH)$	1055	1040	Daure
$(C_2H_5)(OH)$	910	890	Daure
$(C_3H_7)(OH)$	855	857	Trumpy
$(C_4H_9)(OH)$	823	823	Trumpy

In Fig. 3 geben die Schnittpunkte der gestrichelten Kurve mit den Grundlinien die berechneten ν-Werte wieder. Sie stimmen, wie man sieht, ganz gut mit der Lage der beobachteten Hauptfrequenzen, die den oben erwähnten Gruppenschwingungen zugeschrieben sind. Eine weitere Stütze der Annahme einer Schwingung der Gruppe (OH) gegen den Molekülrest bildet die folgende Tatsache: Mit Hilfe des oben berechneten f-Wertes läßt sich eine Frequenz der Gruppenschwingung (OH) gegen die unmittelbar benachbarten Gruppen CH_2 berechnen. Sie ergibt sich zu $\Delta\nu = 1060^{-1}$. Wir haben die folgenden Frequenzen beobachtet:

n-Butylalkohol $\Delta\nu = 1062{,}0$,
n-Propylalkohol $\Delta\nu = 1052{,}1$,

und um $\Delta\nu = 1060{,}0$ hat Daure in Äthylalkohol eine Frequenz gefunden. Diese konstante Frequenz ist in Fig. 3 mit einem a bezeichnet,

* A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, l. c.

und sie ist also einer Schwingung der endständigen OH-Gruppe gegen CH_2 zuzuschreiben.

Ein Vergleich der Spektren der normalen Verbindungen mit denen der übrigen Alkohole ist in bezug auf diesen Punkt von besonderem Interesse. Wir nehmen zuerst den Isobutylalkohol. Dieser ist ja als ein primärer Alkohol zu betrachten. Zwar enthält die Verbindung eine verzweigte Kohlenstoffkette, sie enthält aber wie der normale Alkohol eine endständige OH-Gruppe mit einer benachbarten CH_2-Gruppe, und die chemischen Eigenschaften dieser beiden Alkohole sind auch sehr ähnlich. So sind sie als Alkohole von derselben Reaktionsfähigkeit. Man dürfte darum nach der Strukturformel erwarten, die oben erwähnten Frequenzen der OH-Gruppe auch im Spektrum der Isoverbindung wiederzufinden.

Dies ist auch der Fall, indem im Isobutylalkohol die Frequenzen $\Delta\nu = 815$ und $\Delta\nu = 1042$ beobachtet sind. Beide sind ein wenig kleiner als die entsprechenden Frequenzen der normalen Verbindung, was einer etwas schwächer gebundenen OH-Gruppe des Isobutylalkohols entspricht.

In den sekundären Verbindungen ist die OH-Gruppe von dem endständigen Platz des Moleküls zu einem der Seitenplätze übergeführt, und es ist eine bekannte Tatsache, daß besonders für Propylalkohol die sekundäre Verbindung als Alkohol reaktionsfähiger als die normale ist. Die Bindung der OH-Gruppe an den Molekülrest ist also dabei abgeschwächt worden.

Ein Zeichen dafür ist auch die Tatsache, daß die Verbrennungswärme der sekundären Verbindungen immer kleiner als diejenige der normalen Verbindungen gefunden wurde.

Vergleicht man in Fig. 3 die Spektren der normalen und sekundären Propylalkohole, so findet man auch, daß die Frequenz 857 der Gruppenschwingung (C_3H_7) (OH) des normalen Propylalkohols in der sekundären Verbindung nicht vorhanden ist. Demgegenüber ist eine neue sehr starke und wohldefinierte, etwas kleinere Frequenz 814 in der sekundären Verbindung vorhanden.

In den Photometerkurven Fig. 4 und 5 findet man die Linie des Propylalkohols mit der Frequenz 857 besonders bezeichnet, und in dem Spektrum der Isoverbindung sieht man die recht starke und schmale Linie mit der Frequenz 814. Hier existiert die Linie 857 nicht.

Ein Blick auf das Spektrum des sekundären Butylalkohols zeigt, daß ungefähr dieselbe Frequenz (814,5) als Hauptfrequenz auch in diesem Spektrum vorhanden ist.

Es liegt nahe, diese Frequenz einer Schwingung der OH-Gruppe zuzuschreiben. Die wahrscheinlichste Deutung ist, diese Hauptfrequenz einer Schwingung der OH-Gruppe gegen den ganzen Molekülrest zuzuschreiben. Dann muß man annehmen, daß die Bindung der seitlichen (OH)-Gruppe in dem sekundären Propyl- und Butylalkohol verschieden ist. Und zwar ist diese Bindung der OH-Gruppe des sekundären Propylalkohols ungefähr 0,93mal der Bindung der OH-Gruppe des normalen Alkohols, welche Tatsache in qualitativ guter Übereinstimmung mit chemischen Daten steht. Geht man von dem normalen zum sekundären Butylalkohol über, so ist die Bindung der OH-Gruppe nur unbedeutend abgeschwächt. In dem tertiären Butylalkohol ist aber diese Hauptfrequenz recht bedeutend nach kleineren Schwingungszahlen verschoben. Bei $\Delta\nu = 748$ wurde eine starke Frequenz beobachtet, die wohl einer Schwingung der (OH)-Gruppe zuzuschreiben ist. In tertiärem Butylalkohol sollte die (OH)-Gruppe demnach bedeutend schwächer gebunden sein als in dem normalen Alkohol.

Wie nach der Strukturformel zu erwarten war, ist die in den normalen Alkoholen und dem Isobutylalkohol beobachtete konstante Frequenz um 1060, die der Gruppenschwingung (OH) gegen CH_2 zugeschrieben wurde, in den sekundären und tertiären Verbindungen nicht vorhanden.

9. Schwingungen der endständigen CH_3-Gruppe.

Es scheint gerechtfertigt zu sein, in sämtlichen normalen Alkoholen die Anwesenheit der Schwingungen (CH_3) gegen den Molekülrest CH_2OH in Äthylalkohol gegen (CH_2CH_2OH) in Propylalkohol und ($CH_2CH_2CH_2OH$) in Butylalkohol anzunehmen. Wenn dabei die Bindung unverändert bleibt, berechnen wir, daß die entsprechenden Frequenzen sich wie 0,099 : 0,0889 : 0,0837 verhalten.

Die beobachteten Frequenzen der normalen Alkohole, die einem solchen Schwingungsvorgang zugeordnet werden können, sind die folgenden in Tabelle 8 angegebenen Frequenzen.

Tabelle 8.

Schwingung	$\Delta\nu$ beob.	$\Delta\nu$ ber.	Beobachter
$(CH_3)(CH_2OH)$	1030 (ung.)	1035	Daure
$(CH_3)(C_2H_4OH)$	965,2	980,0	Trumpy
$(CH_3)(C_3H_6OH)$	952,6	952,6	Trumpy

Die Frequenzen der dritten Spalte sind unter der Annahme eines konstanten f-Wertes so bestimmt, daß die berechnete und die beobachtete Frequenz des Butylalkohols in Übereinstimmung gebracht wurden. Die ausgezogenen Linien der Fig. 3 geben die so berechneten Frequenzen wieder. Wie man sieht, stimmen die berechneten und beobachteten Frequenzen recht gut überein.

Mit Hilfe des in dieser Weise festgelegten f-Wertes läßt sich die Frequenz einer Schwingung (CH_3) gegen die der nächstliegenden Gruppe (CH_2) berechnen. Wir finden für diese konstante Frequenz einen Wert um 1250. Beobachtet sind ungefähr die konstanten Frequenzen:

n-Äthylalkohol um 1270,
n-Propylalkohol „ 1283,
n-Butylalkohol „ 1293,

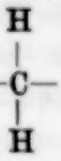
die in der Fig. 3 mit b bezeichnet sind.

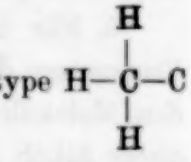
Der Isobutylalkohol zeigt auch in dieser Hinsicht seinen primären Charakter, indem die beiden oben angegebenen CH_3-Frequenzen des normalen Butylalkohols auch in der Isoverbindung beobachtet sind. So ist im Isobutylalkohol die Frequenz 953,1 beobachtet worden, die wahrscheinlich der Schwingung der CH_3-Gruppe gegen den Molekülrest zuzuschreiben ist. Die Frequenz 1277,5 ist dann einer Gruppenschwingung (CH_3) gegen (CH) zuzuordnen.

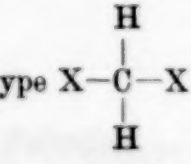
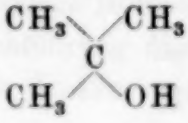
Für die sekundären Alkohole liegen in dieser Hinsicht die Verhältnisse ganz anders. Wir dürfen auch für diese Alkohole auf eine Schwingung der endständigen Gruppe CH_3 gegen den Molekülrest schließen; wir finden aber die Frequenzen dieser Schwingungen der normalen Verbindungen bei den sekundären Verbindungen nicht wieder. Wie zu erwarten war, ist also die Bindungskraft der CH_3-Gruppe zum Molekülrest in den normalen und sekundären Alkoholen nicht dieselbe. Es liegt nahe, die Frequenzen 947 des sekundären Propylalkohols und 905 des sekundären Butylalkohols einer solchen Schwingung zuzuschreiben. Sie liegen nämlich angenähert in dem von dem Gesetz $\sqrt{\frac{1}{\mu}}$ geforderten Abstand. Dies bedeutet, daß die Bindung der CH_3-Gruppe in den sekundären Alkoholen schwächer ist als in den normalen Alkoholen.

Eine Gruppenschwingung CH_3 gegen CH_2 ist nach der Strukturformel des sekundären Propylalkohols nicht möglich, und eine dieser Schwingungstype entsprechende Frequenz ist auch nicht weder in dem sekundären Propyl- noch in dem sekundären und tertiären Butylalkohol beobachtet worden.

Zusammenfassung.

1. Sowohl die normalen wie auch die sekundären Alkohole haben eine sehr starke Ramanlinie mit der Frequenz $\Delta\nu = 1448\,\mathrm{cm}^{-1}$. Diese Frequenz ist von Dadieu und Kohlrausch der Verbindungstype  zugeschrieben worden. Diese Annahme wird durch unsere Messungen insofern bestätigt, als diese Frequenz in den normalen stärker vorhanden ist als in den sekundären Alkoholen.

2. Die von Dadieu und Kohlrausch der Verbindungstype  zugeschriebenen Frequenzen $\Delta\nu = 2865$ und $2929\,\mathrm{cm}^{-1}$ sind mit einer gewissen Unregelmäßigkeit in sämtlichen Alkoholen beobachtet worden. Die letztere Frequenz ist aber für n-Butylalkohol in zwei Frequenzen $\Delta\nu = 2903$ und $2932\,\mathrm{cm}^{-1}$ aufgespaltet. In Isobutylalkohol fehlt die Frequenz 2929; die andere Frequenz 2865 ist hier besonders stark. In tertiärem Butylalkohol mit drei Gruppen der Form CH_3—C ist eine Frequenz 2915 besonders stark vorhanden, während die Frequenz 2865 hier fehlt oder mindestens sehr schwach ist.

3. Die von Dadieu und Kohlrausch der Verbindungstype  zugeschriebene Frequenz $\Delta\nu = 2967$ ist für sämtliche Alkohole beobachtet worden. Auch der sekundäre Propylalkohol hat diese charakteristische Ramanfrequenz, trotz der Tatsache, daß seine Strukturformel H_3C—$CHOH$—CH_3 diese Verbindungstype nicht enthält. Dasselbe ist für den tertiären Butylalkohol  der Fall.

4. Es wird gezeigt, daß deutlich hervortretende Frequenzen den äußeren Schwingungen (OH) gegen den Molekülrest zugeschrieben werden können, und wie eine konstante Frequenz der normalen Alkohole einer Schwingung der endständigen OH-Gruppe gegen die benachbarte Gruppe CH_2 zugeordnet werden kann. Die nach der elementaren Schwingungstheorie berechneten Frequenzen stimmen recht gut mit den beobachteten

überein. Der Isobutylalkohol gibt dieselben Frequenzen wie der normale Butylalkohol und zeigt dadurch seinen primären Charakter. Der normale und der Isobutylalkohol zeigen bekanntlich auch sehr ähnliche chemische Eigenschaften. Die Verhältnisse sind für die sekundären Alkohole, die keine endständige OH-Gruppe haben, ganz anders. Die Ramanfrequenzen zeigen, daß die OH-Gruppe der sekundären Verbindungen, speziell des sekundären Propylalkohols, schwächer gebunden ist als diejenige der normalen Alkohole. Besonders schwach ist diese Bindung des tertiären Butylalkohols. Dies wird durch die chemischen Tatsachen gut bestätigt.

5. Für die normalen Alkohole lassen sich einige charakteristische Frequenzen der Gruppenschwingung der endständigen (CH_3)-Gruppe gegen den Molekülrest zuordnen, und die beobachteten konstanten Frequenzen dieser Alkohole um 1280 lassen sich dann der Schwingung der (CH_3)-Gruppe gegen die benachbarte (CH_2)-Gruppe zuschreiben. Die Berechnungen nach der Schwingungstheorie stimmen mit den Beobachtungsresultaten gut überein. Auch in dieser Hinsicht gibt es eine gewisse Ähnlichkeit zwischen dem normalen und dem Isobutylalkohol, während die sekundären und tertiären Alkohole ganz andere Verhältnisse aufweisen.

Nidaros (Trondhjem), Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule, April 1930.

Nachtrag bei der Korrektur.

Ramaneffekt und ultrarote Absorption.

Kürzlich haben Plyler und Burdine* die Resultate einer Untersuchung über die ultrarote Absorption einiger Alkohole veröffentlicht. Starke Grundfrequenzen wurden bei 3,00 μ als ν_1' bezeichnet, 3,40 μ: ν_1, 6,90 μ: ν_2 und 9,8 μ: ν_4 gefunden. Nehmen wir den Propylalkohol als Beispiel. Das Ramanspektrum dieses Alkohols zeigen die folgenden inneren Schwingungen:

2971 cm^{-1}	3,37 μ,
2925 „	3,42 μ,
2874 „	3,48 μ,
1447 „	6,92 μ,
1052 „	9,50 μ.

Diese Werte stimmen mit den Frequenzen ν_1, ν_2 und ν_3 gut überein. Die Klassifizierung des ultraroten Spektrums kann aber mit diesen Grund-

* E. K. Plyler und T. Burdine, Phys. Rev. **35**, 607, 1930.

frequenzen nicht völlig durchgeführt werden, indem viele der von Plyler und Burdine beobachteten Linien nicht in ein Kombinationsschema dieser Grundfrequenzen eingeordnet werden können. Wenn wir aber die starke Ramanlinie 857 cm^{-1} (11,67 μ), die der Gruppenschwingung (OH) gegen den Molekülrest zugeordnet wurde, und die innere Frequenz 1283 (b) als Grundfrequenzen mit Bezeichnungen ν_5 und ν_3 einführen, läßt sich die Klassifizierung sämtlicher beobachteter Ultrarotfrequenzen durchführen. In Tabelle 9 sind die von Plyler und Burdine gemessenen Frequenzen des normalen Propylalkohols angegeben, neben ihrer Deutung als Kombinationsschwingungen.

Tabelle 9.

Kombination	$\lambda_{ber.}$ μ	$\lambda_{beob.}$ (Plyler und Burdine) μ
$\nu_1 + \nu_4 + \nu_5$	2,07	2,07
$\nu_1 + \nu_2$	2,27	2,27
$\nu_1 + \nu_5$	2,39	2,43
$\nu_1 + \nu_5$	2,64	2,62
ν_1'	3,05	3,01
ν_1	3,44	3,43
$\nu_2 + \nu_5$	4,34	4,55
$\nu_1 - \nu_5$	4,84	4,91
$\nu_5 + \nu_4$	5,24	5,18
$2\,\nu_5$	5,83	5,81
$\nu_1 - \nu_3$	6,08	6,06
$\nu_1 - \nu_2$	6,76	6,67
ν_2	6,92	6,81
ν_3	7,80	7,91

Die Ultrarotspektren der Alkohole sind nach Plyler und Burdine einander sehr ähnlich. Die Divergenzen lassen sich, wie es scheint, auf die Variation der Frequenz ν_5 [der Gruppenschwingung (OH) gegen Molekülrest] zurückführen.

„Den Tekniske Höiskoles Fond" hat uns mit Geldmitteln unterstützt und die Durchführung dieser Arbeit erleichtert, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken möchten.

Nidaros, Mai 1930.

Die elektrische Leitfähigkeit der Cu_3Au-Legierungen mit und ohne Überstruktur in tiefer Temperatur.

Von **H. J. Seemann** in Greifswald.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 27. April 1930.)

Es wurde der elektrische Widerstand von Kupfer-Goldlegierungen, deren Zusammensetzung in der Nähe von 25 At.-% Au liegt, in tiefer Temperatur gemessen und zwar: 1. an den nach 50stündiger Glühung bei 860° C abgeschreckten Proben (ohne Überstruktur) und 2. an den gleichen Proben nach 95stündiger langsamer Abkühlung von 400° auf 300° C (mit Überstruktur). Es ergibt sich für die Legierungen ohne Überstruktur ein geringer, linearer Abfall, für die Legierungen mit Überstruktur ein beträchtlich stärkerer Abfall des Widerstandes in tiefer Temperatur. Der Verlauf der r_t-Werte der Legierungen mit Überstruktur in Abhängigkeit vom Au-Gehalt zeigt deutlich die Bildung der intermetallischen Verbindung Cu_3Au und bestätigt die Auffassung, daß die Legierungen mit Überstruktur feste Lösungen von Cu- und Au-Atomen in der Verbindung Cu_3Au sind. Als Folgerung, die noch experimenteller Nachprüfung bedarf, ergibt sich, daß der Abfall des Widerstandes der reinen Verbindung Cu_3Au in tiefer Temperatur dem der reinen Metalle entspricht.

1. Einleitung.

Als Überstruktur bezeichnet man die in einigen metallischen Mischkristallreihen bei gewissen einfachen Atomverhältnissen gefundene regelmäßige Anordnung der Atomarten, die aus dem Mischkristallgitter mit regelloser Atomverteilung durch eine einphasige Umwandlung entsteht. Die Überstruktur schreibt man intermetallischen Verbindungen zu, die sich bei langsamer Abkühlung des Mischkristalls im Umwandlungsbereich bilden.*

In der vorliegenden Mitteilung ist die Frage behandelt, wie sich die Entstehung der Überstruktur bei den Cu_3Au-Legierungen** im Abfall des elektrischen Widerstandes in tiefer Temperatur äußert. Ursprünglich sollten naturgemäß auch die CuAu-Legierungen in die Untersuchung einbezogen werden***. Ausgedehnte Vorversuche zeigten jedoch mit einiger Wahrscheinlichkeit, daß im Gebiet von CuAu bei höheren

---

* Vgl. H. J. Seemann und E. Vogt, Ann. d. Phys. (5) **2**, 976, 1929. In dieser Arbeit ist der größte Teil der bis jetzt vorliegenden Literatur über Überstrukturen vermerkt.

** Um Unklarheiten zu vermeiden, sei hier betont, daß als Cu_3Au-Legierungen alle die Legierungen bezeichnet sind, deren Gehalte in der Gegend von 25 At.-% Au liegen und Überstruktur zeigen.

*** Von der strittigen Frage, ob die CuAu-Umwandlung ein- oder zweiphasig verläuft, wurde hierbei abgesehen. Hierzu vgl. man H. J. Seemann und E. Vogt, a. a. O. S. 977, und L. Nowack, ZS. f. Metallkde. **22**, 99, 1930.

Temperaturen (über 400°) eine Erscheinung auftritt, welche die Überstrukturumwandlung zwischen 300 und 400°, wenigstens hinsichtlich des elektrischen Widerstandes und dessen Temperaturabhängigkeit, in erheblichem Ausmaße verdeckt und durch eingehende Versuche aufzuklären ist. Bei dieser Sachlage hielt ich es für angebracht, die Cu Au-Legierungen aus der vorliegenden Untersuchung fortzulassen.

Schließlich möge noch bemerkt werden, daß bisher nur spärliche Messungen des elektrischen Widerstandes von Legierungen bei tiefen Temperaturen in der nachfolgend geschilderten Art ausgeführt worden sind. Erwähnt seien hier die wertvollen Messungen des elektrischen Widerstandes von Gold–Silberlegierungen bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs von J. Clay*. Diese Arbeit hatte insbesondere die Prüfung des Matthiessenschen Gesetzes vom temperaturunabhängigen Zusatzwiderstand in metallischen Mischkristallen zum Ziel. Von den übrigen, besonders im Leidener Institut durchgeführten Messungen des Widerstandes von Legierungen in tiefer Temperatur wird hier abgesehen; diese haben wohl in erster Linie die Supraleitung zum Gegenstand.

2. Die Zusammensetzung und Vorbehandlung der Legierungen.

Sämtliche bei den Messungen benutzten Legierungen wurden im versuchsfertigen Zustande von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Zweigniederlassung Pforzheim, geliefert.

Die endgültigen Messungen sind an sechs Proben ausgeführt, deren Gehalte in der Nähe der genauen Zusammensetzung Cu_3Au gewählt wurden, und zwar drei unterhalb und drei oberhalb 25 At.-% Au. In Tabelle 1 sind die Gehalte der Proben in At.-% Au eingetragen; diese entsprechen den Analysenwerten, die in allen Fällen mit den Sollwerten (entsprechend der Einwage) nahe übereinstimmten. Als Ausgangsmaterialien dienten

Tabelle 1.

Probe	Gehalt in At.-% Au	Dichte 18° ohne Überstruktur	Dichte 18° mit Überstruktur
I	24,1	$11,8_7$	$11,9_8$
II	$24,50_4$	$11,8_3$	$11,9_2$
III	24,97	$11,9_4$	$12,0_2$
IV	25,24	$12,0_7$	12,1
V	25,69	$11,9_1$	$12,0_4$
VI	26,19	$12,0_6$	$12,1_3$

* Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **8**, 398, 1911.

Feingold und Elektrolytkupfer. Die analytisch ermittelten Verunreinigungen der Legierungen betrugen im Durchschnitt 0,03%.

Die Legierungen hatten die Form von zylindrischen Stäbchen, etwa 70 cm lang und 3 mm im Durchmesser. Sie waren nach dem Guß vorgewalzt und dann gezogen worden.

Zur Homogenisierung wurden die sechs Proben zusammen in einem hoch evakuierten Quarzrohr 50 Stunden lang bei 860° ± 3° geglüht und anschließend in kaltem Wasser abgeschreckt. Dabei bildete sich ein schwarzer Oxydüberzug, der sich durch Eintauchen der Proben in kalte, verdünnte Salpetersäure in wenigen Sekunden beseitigen ließ. Die abgeschreckten Proben entsprechen im wesentlichen Mischkristallen mit regelloser Atomverteilung, ohne Überstruktur. An den so behandelten Legierungen wurden unmittelbar, ohne größeren zeitlichen Abstand, die Widerstandsmessungen vorgenommen, ebenso auch an den Legierungen mit Überstruktur, was hier ausdrücklich vermerkt sei.

Zur Ausbildung der Überstruktur wurden die abgeschreckten Proben auf etwas über 400° erhitzt und dann im Verlauf von 95 Stunden im evakuierten Quarzrohr auf 300° abgekühlt. Aus den Untersuchungen von G. Borelius, C. H. Johansson und J. O. Linde*, die die Umwandlung der Cu_3Au-Legierungen mit Hilfe von Messungen des elektrischen Widerstandes verfolgten, geht hervor, daß die Reaktion gegen das Ende (300°) hin langsamer verläuft. Mit Berücksichtigung dieses Befundes habe ich die Abkühlungsgeschwindigkeit zwischen 350 und 300° langsamer als anfänglich (zwischen 400 und 350°) gewählt.

In Tabelle 1 sind noch die bei 18° gemessenen Dichten der Proben ohne und mit Überstruktur eingetragen. Sämtliche Proben zeigen eine geringe Zunahme der Dichte bei Ausbildung der Überstruktur, die möglicherweise außerhalb der Fehlergrenze** liegen dürfte, wofür auch die durchweg gleiche Richtung der Dichteänderung spricht***.

3. Zur Ausführung der Widerstandsmessungen.

Die Widerstände wurden am Kompensationsapparat**** gemessen. Bei der Ermittlung des Widerstandsverhältnisses in tiefer Temperatur

* Ann. d. Phys. (4) **86**, 295, 1928.

** Die in Tabelle 1 angegebenen Werte beziehen sich auf nur eine Messung.

*** Vgl. hierzu H. J. Seemann und E. Vogt, a. a. O., S. 989.

**** Für die in Greifswald ausgeführten Widerstandsmessungen konnte ich einen vom Forschungslaboratorium des Siemenskonzerns freundlichst zur Verfügung gestellten Kompensationsapparat nach Raps benutzen, für dessen Besorgung ich Herrn Privatdozent Dr. H. Backhaus, Greifswald, meinen besten Dank ausspreche.

waren die Probestäbchen auf schmalen Glimmerscheibchen montiert, Strom- und Spannungszuführungen angeklemmt. Der Abstand der Potentialabnahmestellen betrug etwa 55 mm. Zur Kontrolle der Konstanz dieses Abstandes wurde vor und nach jeder Messung in tiefer Temperatur der Widerstand beim Eispunkt bestimmt.

Zur Messung des spezifischen Widerstandes diente eine besondere Vorrichtung. Die Potentialabnahme erfolgte durch federnd montierte Stücke von Rasierklingen. Die für die Berechnung des spezifischen Widerstandes erforderlichen Querschnitte der Probestäbe wurden aus den Dichten ermittelt.

Der zur Widerstandsmessung durch die Probestäbe geschickte Belastungsstrom betrug in der Regel rund 2 Amp.

4. Der Widerstand der Cu_3Au-Legierungen in tiefer Temperatur.

Zum Einblick in den Verlauf des Widerstandes bei tiefen Temperaturen sind im folgenden die Widerstandsverhältnisse $r_t = w_t/w_0$ (w_t Widerstand bei der Versuchstemperatur, w_0 Widerstand bei 0° C) angegeben, wie dies in den Arbeiten über metallische Leitung meistens geschieht.

A. Legierungen ohne Überstruktur (Mischkristalle). In Tabelle 2 sind die r_t-Werte der abgeschreckten Legierungen bei —195 und —252,86° C zusammen mit den spezifischen Widerständen bei 0° C eingetragen und in Fig. 1 in Abhängigkeit von der Goldkonzentration aufgezeichnet.

Tabelle 2. Legierungen ohne Überstruktur.

Probe	$r_{-195°}$	$r_{-252,86°}$	$\varrho_{0°} \cdot 10^6\ \Omega$ cm
I	$0{,}861_5$	$0{,}827_3$	$11{,}1$
II	$0{,}861_8$	$0{,}827_8$	$11{,}3_3$
III	$0{,}866_9$	$0{,}834_7$	$11{,}4_4$
IV	$0{,}863_4$	$0{,}829_1$	$11{,}3_5$
V	$0{,}865_7$	$0{,}832_4$	$11{,}7_5$
VI	$0{,}867_7$	$0{,}833_3$	$11{,}7_5$

Wie aus der Fig. 1 hervorgeht, wachsen die r_t-Werte mit zunehmendem Au-Gehalt an, was mit Abnahme des Temperaturkoeffizienten gleichbedeutend ist. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit dem Verlauf des Temperaturkoeffizienten in lückenlosen Mischkristallreihen, zu denen die abgeschreckten Cu-Au-Legierungen gehören*. Das gleiche gilt auch

* Siehe unter anderem Bd. XIII, S. 40/41 des Handb. d. Phys. von Geiger-Scheel.

für das Ansteigen des spezifischen Widerstandes mit zunehmendem Au-Gehalt.

Aus dem r_t-Verlauf nach Fig. 1 fallen deutlich die der Probe III entsprechenden Werte heraus. Diese Probe hat nahezu die Zusammensetzung 25 At.-% Au. Das Abweichen der r_t-Werte nach oben (kleinerer Temperaturkoeffizient) würde an sich aus einer verhältnismäßig starken Verunreinigung der Legierung folgen, wogegen aber neben dem Analysenbefund noch ein anderer Umstand spricht, den ich doch für bemerkenswert genug halte, um ihn hier anzuführen. Eine bei einer ersten Versuchsreihe* untersuchte Probe, die fast die gleiche Zusammensetzung wie Probe III, nämlich 24,92 At.-% Au, hatte, zeigt Abweichung der r_t-Werte nach der entgegengesetzten Seite. Dagegen schließen sich die r_t-Werte von drei weiteren Proben der ersten Versuchsreihe (in Fig. 1 durch Kreise gekennzeichnet) denjenigen der übrigen Proben weit besser an. Ob der erwähnten Streuung der r_t-Werte in nächster Nähe der kritischen Zusammensetzung Cu_3Au größere Bedeutung beizulegen ist, läßt sich auf Grund von nur zwei Beobachtungen nicht mit Sicherheit sagen. Tatsache ist jedenfalls, daß die Abweichung der r_t-Werte der abgeschreckten Probe III (ohne Überstruktur) sich bei den r_t-Werten dieser Probe im Zustand der Überstruktur auffallend bemerkbar macht.

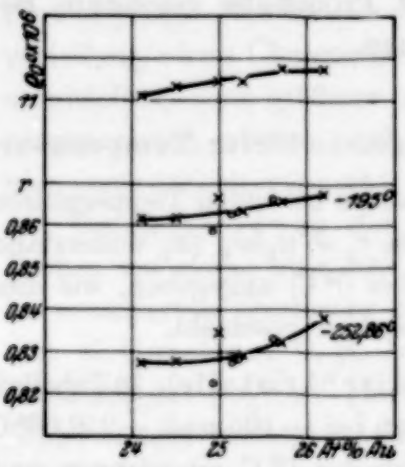


Fig. 1.
Legierungen ohne Überstruktur.
Obere Kurve: spezifischer Widerstand ϱ_0 in Abhängigkeit vom Au-Gehalt, mittlere Kurve: Widerstandsverhältnis r für -195^0 in Abhängigkeit vom Au-Gehalt, untere Kurve: Widerstandsverhältnis r für $-252{,}86^0$ in Abhängigkeit vom Au-Gehalt.

Der spezifische Widerstand von Probe III reiht sich dagegen den Werten der übrigen Proben recht gut an, ein Beweis, wieviel empfindlicher das Widerstandsverhältnis als der Widerstand selbst auf Gefügestörungen u. dgl. reagiert.

Aus dem numerischen Betrag der r_t-Werte nach Tabelle 2 ist zu ersehen, daß der Widerstand der Legierungen ohne Überstruktur in tiefer Temperatur nur sehr mäßig abfällt. Es zeigt sich ein nahezu geradliniger Abfall bis zu den tiefsten Temperaturen. W. Meissner** hat an einer von

* Die Proben dieser ersten Versuchsreihe, die auf die Messung im abgeschreckten Zustand beschränkt blieb, wurden zur Homogenisierung nur 4 Stunden bei 840° C geglüht. Die r_t-Werte dieser Legierung sind in Tabelle 2 fortgelassen.

** W. Meissner, ZS. f. Phys. (erscheint demnächst).

mir überlassenen abgeschreckten Cu_3Au-Legierung den Widerstand in flüssigem Helium gemessen; er fand, entsprechend der erwähnten Linearität, nur eine geringe Abnahme des Widerstandes gegen den Wert in flüssigem Wasserstoff.

Die in Tabelle 2 angegebenen r_t-Werte stimmen mit entsprechenden, von Clay* an einer Silber-Goldlegierung mit 62,928 Vol.-% Ag gefundenen Werten sehr nahe überein. Clay fand

$$\text{bei } -197{,}87^0 \quad r = 0{,}865\,10,$$
$$,, \quad -255{,}13^0 \quad r = 0{,}828\,28.$$

B. Legierungen mit Überstruktur. Mit der Ausbildung der Überstruktur ist eine beträchtliche Abnahme des spezifischen Widerstandes und der r_t-Werte (Zunahme des Temperaturkoeffizienten) verbunden (Tabelle 3).

Tabelle 3. Legierungen mit Überstruktur.

Probe	r_{-78^0}	r_{-183^0}	r_{-195^0}	$r_{-252{,}76^0}$	$\varrho^{0^0} \cdot 10^6\ \Omega$ cm
I	$0{,}824_8$	—	$0{,}543_7$	$0{,}426_7$	$5{,}17_2$
II	$0{,}814_4$	0,543	$0{,}510_4$	$0{,}385_2$	$4{,}89_9$
III	$0{,}806_2$	$0{,}530_5$	0,496	0,367	$4{,}78_8$
IV	—	$0{,}521_2$	$0{,}487_8$	$0{,}357_6$	4,69
V	$0{,}806_9$	—	$0{,}497_9$	$0{,}370_2$	$4{,}84_5$
VI	$0{,}819_3$	$0{,}560_9$	$0{,}530_1$	$0{,}410_4$	$5{,}10_4$

In den Fig. 2 und 3 sind die r_t-Werte für -78, -195 und $-252{,}76^0$ C und die spezifischen Widerstände bei 0^0 C in Abhängigkeit vom Goldgehalt aufgezeichnet. Wie aus Fig. 3 sehr schön hervorgeht, fallen die r_t-Werte von beiden Seiten her gegen die Zusammensetzung 25 At.-% Au ab, entsprechend der Zunahme des Anteils der intermetallischen Verbindung Cu_3Au**. Dabei erfolgt der Abfall der r_t-Werte bei -78^0 deutlich langsamer als bei -195^0 und hier wieder langsamer als bei $-252{,}76^0$ C.

Die der Zusammensetzung von 25 At.-% Au am nächsten liegende Legierung III sollte die kleinsten r_t-Werte ergeben. In Wirklichkeit trifft dies jedoch für die Probe IV zu. Es liegt nahe, diesen Befund als Folge der in Abschnitt A näher besprochenen Störung zu betrachten. Daher tut man gut, den r_t-Werten von Probe III bei dieser Sachlage nur geringere Bedeutung beizulegen.

Die in Tabelle 3 angegebenen spezifischen Widerstände der Legierungen mit Überstruktur sind beträchtlich (im Maximum um rund 15%) geringer

* A. a. O. S. 401.
** Näheres siehe Abschnitt 5.

als die früher gemessenen*. Daraus kann mit Sicherheit geschlossen werden, daß die regelmäßige Ordnung der Atome diesmal besser gelungen ist als früher, auch weit besser als bei den älteren Untersuchungen von N. Kurnakow, S. Zemczuzny und Zasedatelew** und neueren Untersuchungen von W. Weber***. Erstere fanden für eine Probe,

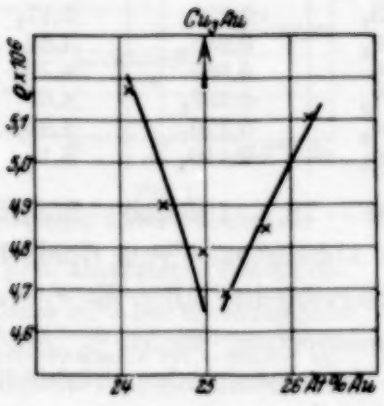


Fig. 2. Legierungen mit Überstruktur. Spezifischer Widerstand ϱ_0 in Abhängigkeit vom Au-Gehalt.

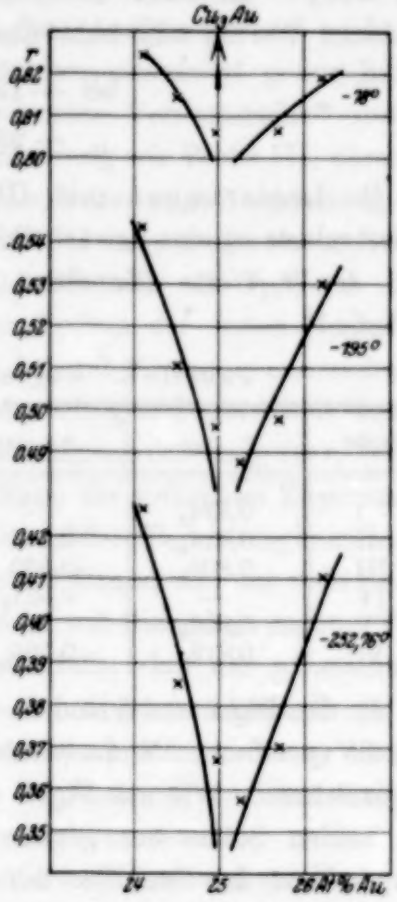


Fig. 3. Legierungen mit Überstruktur. Obere Kurve: Widerstandsverhältnis r für -78^0 in Abhängigkeit vom Au-Gehalt, mittlere Kurve: Widerstandsverhältnis r für -195^0 in Abhängigkeit vom Au-Gehalt, untere Kurve: Widerstandsverhältnis r für $-252{,}76^0$ in Abhängigkeit vom Au-Gehalt.

die nach ihren Angaben genau der Zusammensetzung Cu_3Au entsprach, den Wert $5{,}447 \cdot 10^{-6}\ \Omega$ cm bei 0^0 C. Weber gibt für eine Probe mit 25,1 At.-% Au den Wert $6{,}02 \cdot 10^{-6}\ \Omega$ cm bei 0^0 C an; diese Probe war zur

* H. J. Seemann und E. Vogt, a. a. O. S. 981.
** Vgl. die Zusammenstellung bei A. Schulze, W. Guertlers Handb. d. Metallogr., II. Bd., 2. Teil, Heft 6, S. 414, 1923/1925.
*** Dissertation Stuttgart 1927, Tabelle 3.

Ausbildung der Überstruktur im Verlauf von zehn Tagen von 400° langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt worden.

Auf die Frage, bis zu welchem Grad in vorliegender Untersuchung die vollkommene Ordnung der Atome erreicht wurde, wird im folgenden Abschnitt ausführlich eingegangen. Hier sei ausdrücklich festgestellt, daß der Verlauf der r_t-Werte der Legierungen mit Überstruktur in Abhängigkeit von den mittels chemischer Analyse ermittelten Zusammensetzungen befriedigend ist und daher durchaus zu bestimmten Schlüssen berechtigt.

5. Deutung der Meßergebnisse und Folgerungen.

Über den Bau der Cu_3Au-Legierungen mit Überstruktur macht man sich folgendes Bild: Bei der einphasigen Umwandlung entsteht aus der regellosen Atomverteilung des Mischkristalls (abgeschreckte Proben) eine regelmäßige Anordnung* der Atomarten im Gitter, die sich „strukturell" in der Entstehung von Überstrukturlinien im Röntgenbild und „chemisch" in der Änderung der gegenseitigen Bindung** der Atome äußert. Dabei erfolgt die Umwandlung in den Kristalliten des ursprünglichen Mischkristalls ohne Ausscheidung einer zweiten Phase, daher die Bezeichnung „einphasige Umwandlung".

Bei der genauen Zusammensetzung von 25 At.-% Au muß — theoretisch! — die Möglichkeit einer vollständigen Ordnung der Atome gegeben sein, oder mit anderen Worten: aus einer solchen Legierung muß sich bei entsprechender Abkühlung durch das Umwandlungsintervall die intermetallische Verbindung Cu_3Au „quantitativ" gewinnen lassen.

In den Legierungen, deren Zusammensetzung von 25 At.-% Au abweicht (wie bei den in vorliegender Untersuchung verwendeten Proben) sind nach möglichst vollständig erfolgter Umwandlung neben der Verbindung Cu_3Au je nach dem Gehalt überschüssige Cu-Atome (Proben I bis III, siehe Tabelle 1) oder überschüssige Au-Atome (Proben IV bis VI) im Gitter vorhanden. Auf Grund der bisherigen Untersuchungen hat man diese Legierungen als „verdünnte feste Lösungen" (Mischkristalle) der überschüssigen Cu- bzw. Au-Atome in der intermetallischen Verbindung Cu_3Au, letztere als Lösungsmittel, zu betrachten. Diese Auffassung wird

---

* Die regelmäßige Anordnung besteht darin, daß im Elementarwürfel die Eckpunkte durch Gold-, die Flächenmitten durch Kupferatome besetzt sind.

** Der Nachweis der Änderung der „chemischen" Bindung dürfte durch die von Seemann und Vogt gefundene Vergrößerung der diamagnetischen Suszeptibilität bei Ausbildung der Überstruktur erbracht sein.

durch die vorstehenden Messungen bestätigt. Die schroffe Änderung des spezifischen Widerstandes und der r_t-Werte*, die für metallische Mischkristalle mit geringer Konzentration** einer beigelösten Atomart (verdünnte feste Lösung derselben) charakteristisch*** ist, zeigt sich auch bei den Cu_3Au-Legierungen mit Überstruktur und tritt sinnfällig beim Vergleich mit den entsprechenden Werten der abgeschreckten Proben (ohne Überstruktur) hervor (Fig. 1). Und zwar zeigt sich diese Änderung beiderseits der Zusammensetzung von 25 At.-% Au sowohl durch überschüssige, gelöste Cu- und Au-Atome.

Daß die Cu_3Au-Legierungen mit Überstruktur feste Lösungen von Cu bzw. Au in der Verbindung Cu_3Au darstellen, wird weiter durch den Vergleich mit bereits bekannten Tatsachen nahegelegt; dabei werden wir gleichzeitig zu der Frage geführt, welche Aussagen sich auf Grund der gemessenen r_t-Werte über den Abfall des Widerstandes der reinen Verbindung Cu_3Au in tiefer Temperatur machen lassen. Clay hat für eine Reihe von verdünnten festen Lösungen von Silber in Gold die r_t-Werte in tiefer Temperatur gemessen. Die von ihm gefundene Zunahme der r_t-Werte mit zunehmender Konzentration des beigelösten Silbers zeigt auffallende Ähnlichkeit mit dem Befund an den Cu_3Au-Legierungen. Clay**** gibt für eine Silber-Goldlegierung mit 2,55 Vol.-% Ag die folgenden r_t-Werte an:

$$-103{,}83^0 \quad r = 0{,}71427$$
$$-183{,}55^0 \quad r = 0{,}49028$$
$$-195{,}17^0 \quad r = 0{,}45638$$
$$-252{,}92^0 \quad r = 0{,}29904$$

Diese Werte kommen den entsprechenden Werten der Cu_3Au-Legierungen, besonders denen von Probe IV, recht nahe. Bei den Ag-Au-Legierungen mit geringerer Konzentration an Silber ergeben sich infolge Annäherung an das reine Metall (Au) kleinere r_t-Werte.

Die vorstehenden Betrachtungen über den Bau der Cu_3Au-Legierungen mit Überstruktur und insbesondere der Vergleich der an ihnen gemessenen

---

* Es handelt sich um Zunahme des spezifischen Widerstandes und der r_t-Werte bzw. um Abnahme des Temperaturkoeffizienten mit zunehmender Konzentration der beigelösten Komponente.

** Man kann statt Mischkristall der Komponente A (in unserem Falle die Verbindung Cu_3Au) mit geringer Konzentration einer beigelösten Komponente B (in unserem Falle überschüssige Cu- bzw. Au-Atome) auch sagen: reine Verbindung A, verunreinigt durch Zusatz der in fester Lösung befindlichen Komponente B.

*** Man vgl. die bei A. Schulze, a. a. O. S. 522ff., angeführten Beispiele.

**** A. a. O. S. 400.

r_t-Werte mit denen der verdünnten Ag-Au-Legierungen nach Clay führen zwanglos zu der Annahme, daß der Widerstandsabfall der reinen, nicht durch beigelöste Cu- oder Au-Atome verunreinigten Verbindung Cu_3Au dem der reinen Metalle in tiefer Temperatur entspricht. Auf die Frage, ob die bisherigen Ergebnisse zur direkten Bestätigung dieser Annahme hinreichen, erhalten wir eine Antwort, wenn wir nochmals auf die Messungen von Clay an den Ag-Au-Legierungen zurückkommen. Die Cu_3Au-Legierungen, vor allem die nahe bei 25 At.-% Au gelegenen, entsprechen geringerer Konzentration von Cu bzw. Au in der Verbindung Cu_3Au als die Ag-Au-Legierung mit 2,55 Vol.-% Ag, deren r_t-Werte nach Clay oben angegeben sind. Danach müßten die Cu_3Au-Legierungen stärkeren Widerstandsabfall, mithin kleinere r_t-Werte als die tatsächlich gefundenen ergeben*. Die nächstliegende Ursache hierfür ist in der noch nicht vollständig erreichten Überstrukturumwandlung zu suchen. Es ist zu erwarten, daß nach sehr viel längerer Abkühlungszeit die Umwandlung vollkommener und der Widerstandsabfall in tiefer Temperatur stärker wird. Versuche hierüber sind im Gange und werden wohl die Entscheidung über die Richtigkeit obiger Annahme bringen.

Die Widerstandsmessungen in tiefer Temperatur wurden im Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin-Charlottenburg ausgeführt, wo mir die gesamte Meßapparatur und die nötigen Mengen von flüssigem Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff zur Verfügung standen. Ich danke dem Ausschuß für Gastarbeiten am Kältelaboratorium der Reichsanstalt für die Bewilligung der erforderlichen Mittel, Herrn Oberregierungsrat Dr. W. Meissner für das mir stets erwiesene Entgegenkommen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Bewilligung eines Forschungsstipendiums, der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Zweigniederlassung Pforzheim, insbesondere Herrn Dr. L. Nowack, für die dauernde großzügige Unterstützung meiner Arbeiten.

Greifswald, Physikal. Institut der Universität, den 24. April 1930.

* Der hier angeführte Vergleich der Cu_3Au-Legierungen mit den Ag-Au-Legierungen ist nicht so zu verstehen, daß gleiche Anzahl von Atomen der beigelösten Komponente in beiden Fällen unbedingt genau die gleiche Änderung der r_t-Werte und des spezifischen Widerstandes hervorrufen muß. Bekanntlich ist ja die sogenannte „atomare Widerstandserhöhung" in metallischen Mischkristallen von Metall zu Metall verschieden.

Beitrag zur Kinetik der künstlichen Protanopie.

Von **N. T. Fedorow** und **V. I. Fedorowa** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. April 1930.)

Mit Hilfe des Helmholtzschen Farbenmischapparates wurde die Kinetik der Wiederherstellung des normalen Farbensehens nach künstlicher Protanopie untersucht. Es wurden Formeln gegeben, die den Gang dieser Wiederherstellung unter Voraussetzung der mono- oder bimolekularen umgekehrten Reaktion darstellen. Der Einfluß der im Auge nachgebliebenen Zerfallsprodukte auf den Gang der Wiederherstellung des normalen Farbensehens ist experimentell festgestellt worden. Es ist gezeigt, daß auf Grund einer Untersuchung dieser Kinetik keine bestimmten Schlüsse in bezug auf die erste oder zweite Ordnung der umgekehrten Reaktion gezogen werden können.

§ 1. In unseren Mitteilungen* über die zeitweilige künstliche Farbenblindheit haben wir darauf hingewiesen, daß nach Einwirkung sehr starker roter Spektralstrahlen auf das Auge die Helligkeitsverteilungskurve mit der entsprechenden protanopischen übereinstimmt. Die Bestimmung des Grades der auf solche Weise erhaltenen künstlichen zeitweiligen Farbenblindheit mit Hilfe des Nagelschen Anomaloskops hat uns bewiesen, daß wir es hier wirklich mit einer Protanopie zu tun haben. Für die Versuchspersonen ergab sich in der Rayleighschen Gleichung ($aE_{\lambda=670} + bE_{\lambda=550} = cE_{\lambda=589}$) der Koeffizient $a = 0$, d. h. das Licht der gelben Natriumlinie D stimmte mit dem der grünen Thalliumlinie in der Farbe überein (beide Felder erschienen dabei von intensiver grüner Farbe), d. h. wir hatten es hier mit einer vollkommenen Protanopie zu tun.

Diese künstliche Protanopie dauerte nur etwa 1 Minute, wonach sich ein normales Farbensehen wieder herstellte: der Koeffizient a nahm allmählich zu und erreichte am Ende der zweiten Minute seine normale, dem farbentüchtigen Auge entsprechende Größe.

Die quantitative Bestimmung der Kinetik dieser Wiederherstellung des normalen Farbensehens war das Ziel vorliegender Arbeit.

§ 2. Nach dauernder Einwirkung intensiver roter Spektralstrahlen können wir mit vollem Recht annehmen, daß die Konzentration des Stoffes, dessen Zerfallsprodukte eine Rotempfindung hervorrufen, gleich Null ist.

---

* N. Fedorow und V. Fedorowa, ZS. f. Phys. **57**, 855, 1929, und Naturwissensch. **16**, 757, 1928.

Im Dunkeln wird sich diese Konzentration nach der Gleichung

$$\frac{dC}{dt} = \beta f (C_0 - C) \tag{1}$$

langsam ändern, wo β und C_0 die Konstanten sind. Unter der einfachsten Voraussetzung, daß $\beta f (C_0 - C) = \alpha_3 (C_0 - C)$ (α_3 ist eine neue Konstante), finden wir nach Integrierung und bei der Annahme, daß bei $t = 0$ auch $C = 0$ ist, daß C im Dunkeln nach der Formel

$$C = C_0 (1 - e^{-\alpha_3 t}) \tag{2}$$

langsam wachsen wird*.

Die Voraussetzung, daß die umgekehrte Reaktion eine bimolekulare ist**, führt uns zu einer anderen Formel:

$$C = C_0 \left(1 - \frac{1}{bt + \partial}\right). \tag{3}$$

Bei unseren Berechnungen werden wir uns dieser beiden Formeln bedienen und dabei beweisen, daß sowohl die eine wie auch die andere Formel die experimentellen Daten gleich gut darstellt.

Nach Unterbrechung der Licheinwirkung werden die Zerfallsprodukte die Nervenendigungen weiter reizen, wobei wir unter der Voraussetzung, daß das Verschwinden dieser Produkte monomolekular ist und daß gleichzeitig mit diesem Verschwinden eine Neubildung der erregenden Ionen (unter Wärmeeinfluß oder auch auf anderem Wege) vor sich geht, schreiben können:

$$\frac{dC'}{dt} = -\alpha_3 C' + \alpha;$$

daraus folgt:

$$C' = \frac{\alpha}{\alpha_3} + B e^{-\alpha_3 t}, \tag{4}$$

wo B eine aus den Anfangsbedingungen zu bestimmende Konstante ist***.

Die Gültigkeit dieser Formel für die quantitative Darstellung der Erscheinung des Abklingens der Nachbilder ist von P. Lasareff**** und S. Kravkov† experimentell bestätigt worden.

---

* P. Lasareff, Pflügers Arch. **155**, 310, 1914, und „Theorie ionique de l'excitation des tissus vivants". 90 S. Paris 1928.

** S. Hecht, Proc. Nat. Acad. Amer. **6**, 112, 1920.

*** P. Lasareff, Pflügers Arch. **201**, 353, 1923.

**** P. Lasareff, Bull. Acad. Russ. 1918, S. 1245.

† S. Kravkov, Pflügers Arch. **202**, 112, 1924.

Die Voraussetzung des bimolekularen Charakters der umgekehrten Reaktion führt uns zu der Gleichung

$$\frac{dC'}{dt} = -\alpha_2 (C')^2 + \alpha,$$

woraus wir nach Integrierung erhalten:

$$C' = \sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha}} + 2\sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha}} \cdot \frac{A \cdot e^{-2\sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha}} t}}{1 - A e^{-2\sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha}} \cdot t}} = \frac{p}{2} + \frac{p \cdot A e^{-pt}}{1 - A e^{-pt}}. \quad (5)$$

A und p sind Konstanten.

Es wäre interessant, auch diese Formel (5) experimentell zu prüfen.

Die Rotempfindlichkeit des Auges werden wir nach Nagel*, Piper** und Lasareff*** durch die Größe $1/J_s$ bestimmen, wo J_s die Schwellenintensität noch wahrnehmbaren roten Lichtes ist. Bei der Einwirkung dieses Lichtes J_s wird im Auge eine gewisse photochemische Reaktion stattfinden, deren Geschwindigkeit

$$\frac{dC}{dt} = \alpha_1 k J_s C_0 - \beta_1 f_1(C) \quad (6)$$

ist, wo C_0 die Anfangskonzentration des lichtempfindlichen Stoffes und C die Konzentration der Zerfallsprodukte sind, welche der Schwellenintensität J_s entsprechen. Von den experimentellen Daten ausgehend, können wir weiter annehmen, daß im Verlauf von etwa 1 Minute nach Einstellung der Belichtung diese Konzentration C_0 praktisch gleich Null ist; dann wächst sie mit der Zeit langsam nach der Gleichung (2) oder (3) an.

Andererseits müssen wir in der Gleichung (6) den Umstand in Betracht ziehen, daß gleichzeitig mit der umgekehrten Reaktion, welche durch $\beta_1 f_1(C)$ dargestellt ist, eine Ergänzung des lichtempfindlichen Stoffes durch Regeneration der Zerfallsprodukte, welche durch die Wirkung des zur Ermüdung dienenden Lichtes erhalten wurden, stattfinden wird.

Da weiter der stationäre Zustand bei Belichtung der Netzhaut in sehr kurzer Zeit eintritt, während welcher C und die nach Vorbelichtung der

---

* W. A. Nagel in „Handbuch d. Physiol. Optik" von H. v. Helmholtz, Bd. II, S. 264, 1911.

** H. Piper, ZS. f. Sinnesphysiol. **31**, 161, 1903.

*** P. Lasareff, Pflügers Arch. **155**, 310, 1914.

übriggebliebenen Zerfallprodukte keine merkliche Änderung erhalten können, so können wir, indem wir $dC/dt = 0$ setzen, und unter der Voraussetzung, daß die umgekehrte Reaktion monomolekular ist, folgende Gleichung schreiben:

$$\alpha_1 k J_s C_0 (1 - e^{-\alpha_3 t}) = \alpha_2 a + \alpha_4 (A + B e^{-\alpha_3 t}), \tag{7}$$

wo a dem Schwellenwert der Konzentration der erregenden Ionen entspricht und α_4 eine neue Konstante ist. Vorausgesetzt, daß die umgekehrte Reaktion bimolekular ist, können wir schreiben:

$$\alpha_1 k J_s C_0 \left(1 + \frac{1}{bt + \partial}\right) = \alpha_2 a^2 + \alpha_4 \left(\frac{p}{2} + \frac{p A e^{-pt}}{1 - A e^{-pt}}\right). \tag{8}$$

Indem wir daraus die Rotempfindlichkeit $RE = 1/J_s$ bestimmen, erhalten wir im ersten Falle

$$RE_m = \frac{\alpha_1 k C_0 (1 - e^{-\alpha_3 t})}{\alpha_2 a + \alpha_4 (A + B e^{-\alpha_3 t})} = \frac{D(1 - e^{-\alpha_3 t})}{A_1 + B_1 e^{-\alpha_3 t}} \tag{9}$$

und im zweiten

$$RE_b = \frac{\alpha_1 k C_0 \left(1 + \frac{1}{bt + \partial}\right)}{\alpha_2 a^2 + \alpha_4 \left(\frac{p}{2} + \frac{p A e^{-pt}}{1 - A e^{-pt}}\right)} = \frac{D\left(1 + \frac{1}{bt + \partial}\right)}{A_2 + \frac{k A e^{-pt}}{1 - A e^{-pt}}}. \tag{10}$$

Die Formel (9) ist der Lasareffschen Formel

$$E = E_0 \frac{1 - E_1 e^{-\alpha_3 t}}{1 + E_2 e^{-\beta t}},$$

wo E_0, E_1, E_2, α_3 und β die Konstanten sind, für den Einfluß der Nachbilder auf die Adaptationskurve, welche er auf eine andere Weise aus dem verallgemeinerten Weber-Fechnerschen Gesetz abgeleitet hat*, sehr ähnlich.

Im nächsten Paragraphen bringen wir das von uns erhaltene experimentelle Material, woraus ersichtlich ist, daß sowohl Formel (9) als auch Formel (10) die beobachteten Erscheinungen gleich gut darstellen, wobei sie uns ermöglichen, auch den von uns beobachteten Einfluß der Vorgeschichte auf den Kurvengang zu erklären.

---

* P. Lasareff, Théorie ionique de l'excitation des tissus vivants, S. 147, 1928, und Pflügers Arch. **213**, 256, 1926.

§ 3. Die eine Wiederherstellung der Rotempfindlichkeit des Auges charakterisierende Kurve können wir auf zwei verschiedene Weisen erhalten.

Zuerst kann man die allmähliche Veränderung des absoluten Schwellenwertes für die roten Spektralstrahlen (von etwa 680 mμ) experimentell feststellen und die Empfindlichkeit als eine diesem Schwellenwert umgekehrte Größe bestimmen. Leider können wir in diesem Falle, wie das aus den Grundempfindungskurven ersichtlich ist, die Rotempfindung allein nicht isolieren, da bei $\lambda = 680$ mμ und sogar 700 mμ das Verhältnis G/R endlich ist. Außerdem sind die Beobachtungen nach dieser eine Bestimmung der Schwellenintensitäten erfordernden Methode nicht leicht und weniger genau als die Messungen nach der zweiten Methode.

Nach dieser zweiten Methode bestimmen wir die Rotempfindlichkeit durch die minimale Quantität des roten Lichtes ($\lambda = 670$ mμ), die wir zum grünen Lichte ($\lambda = 530$ mμ) hinzufügen mußten, damit die Farbe dieser Mischung der Farbe der gelben Na-Linie entspräche.

Im Falle vollkommenen Ausfallens der roten Grundempfindung konnte man diese Größe ohne Störung der Gleichheit bis Null verkleinern. Zu diesem Zwecke benutzen wir den schon oft beschriebenen Helmholtzschen Farbenmischapparat*. Die eine Hälfte des Gesichtsfeldes wurde mit gelbem ($\lambda = 589$ mμ), die andere mit grünem Lichte ($\lambda = 530$ mμ) beleuchtet, wobei, wie früher erwähnt, die minimale Quantität des roten Lichtes ($\lambda = 670$ mμ), die man zu diesem grünen Lichte hinzufügen mußte, um Gleichheit der beiden Hälften des Gesichtsfeldes zu erhalten, bestimmt wurde. Diese minimale Quantität des Roten, welche die Sichtbarkeit der roten Komponente in gelbem Lichte bestimmt, haben wir als Maß der Empfindlichkeit des Auges in bezug auf das Rot angenommen.

Man muß dazu bemerken, daß die auf solche Weise erhaltenen Kurven den nach der ersten Methode erhaltenen, bei der wir als Monochromator den Spektrodensograph nach Prof. Dr. E. Goldberg benutzten, sehr ähnlich waren. Daraus können wir auch den Schluß ziehen, daß die Bestimmung der Empfindlichkeit durch eine dem Schwellenwert umgekehrte Größe sich als richtig und rationell erwies.

Die Ermüdung wurde durch dasselbe rote Licht (λ von 660 bis 680 mμ) wie in unserer vorhergehenden Untersuchung** erzielt. Mit dem Helm-

* H. v. Helmholtz, Handb. d. Physiol. Opt. Bd. II, S. 333, 1911.
** N. Fedorow und V. Fedorowa, a. a. O.

holtzschen Apparat wurden im ganzen 24 Kurven für N. F. und 16 Kurven für W. F. erhalten. Dabei wurde folgende Erscheinung festgestellt: Die zweite Beobachtungsserie, welche eine halbe Stunde nach der ersten Serie und nach der zweiten Ermüdung vorgenommen wurde, wobei sich das Auge diese halbe Stunde im Zustand guter Lichtadaptation befand, ergab immer eine unter der ersten liegende Kurve. Diese Erscheinung kann man in Fig. 1 erkennen, wo zwei solcher Kurven $RE'_{exp.}$ und $RE''_{exp.}$ aufgetragen sind. (Die entsprechenden Zahlenwerte sind in der ersten und zweiten Spalte der Tabelle 1 angeführt.)

Diese Erscheinung kann man jedoch nur durch den Einfluß der Zerfallsprodukte der lichtempfindlichen Substanzen des Auges auf den Gang der Wiederherstellungskurve der Empfindlichkeit erklären, Zerfallsprodukte, die

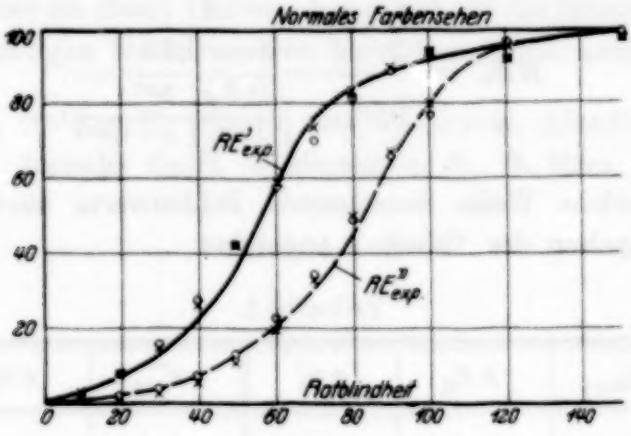


Fig. 1.

nach der ersten Ermüdung noch geblieben waren, und zu denen noch eine neue Portion hinzugefügt wurde. Die in großen Zeitintervallen aufeinander folgenden und an ein und demselben Tage erhaltenen Kurven stimmen gut miteinander überein. (Es schien aber unmöglich, die Mittelwerte für die an verschiedenen Tagen erhaltenen Kurven zu bilden, da zwischen diesen Kurven außerhalb der möglichen Fehlergrenzen liegende Abweichungen vorhanden waren.) Die Kreise in dieser Figur sind durch Berechnung nach der Formel (9), die der Voraussetzung des monomolekularen Charakters der Wiederherstellungsreaktion entspricht, bei folgenden Zahlenwerten der Konstanten gewonnen:

Für die erste Kurve

$$RE'_m = \frac{1 - e^{-0{,}06\,t}}{0{,}01 + 0{,}25\,e^{-0{,}06\,t}} \qquad (11)$$

und für die zweite

$$RE''_m = \frac{1 - e^{-0,06\,t}}{0,01 + 1,2\,e^{-0,06\,t}}. \tag{12}$$

Die Kreuze sind nach Formel (10), welche der Bimolekularität der umgekehrten Reaktion entspricht, bei folgenden Zahlenwerten der Konstanten erhalten:

Für die erste Kurve

$$RE'_b = \frac{1 - \dfrac{1}{1 + 0,3\,t}}{0,01 + \dfrac{0,4\,e^{-0,07\,t}}{1 - 0,016\,e^{-0,07\,t}}} \tag{13}$$

und für die zweite Kurve

$$RE''_b = \frac{1 - \dfrac{1}{1 + 0,3\,t}}{0,01 + \dfrac{2,5\,e^{-0,07\,t}}{1 - 0,1\,e^{-0,07\,t}}}. \tag{14}$$

Die auf solche Weise berechneten Zahlenwerte sind in den entsprechenden Spalten der Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1.

t (sec)	$RE'_{exp.}$	RE'_m	RE'_b	$RE''_{exp.}$	RE''_m	RE''_b
10	3,5	3,0	3,6	1,3	0,6	0,6
20	7,0	8,0	8,0	2,5	1,9	1,1
30	13,3	16	15	4,0	4,0	2,8
40	23	28	27	7,5	7,6	5,7
50	36	42	42	13	13,6	11
60	59	58	59	21	23	20
70	76	70	74	31	35	33,5
80	85	82	84	45	49,5	50
90	89	89	90	64	65	66,5
100	91	94	94	80	77	80
120	96	98	96	96	93	93
150	100	100	98	100	98	98

Wir sehen also, daß es auf Grund experimenteller Untersuchungen einer Wiederherstellung der Rotempfindlichkeit des Auges unmöglich ist, irgendwelche Schlüsse über die Mono- oder Bimolekularität der umgekehrten Reaktion zu ziehen. Die Werte für die monomolekulare Reaktion RE''_m stimmen etwas besser mit den experimentellen Daten überein als die entsprechenden Werte für die bimolekulare Reaktion RE''_b, und umgekehrt stellen die Werte für bimolekulare Reaktion RE'_b den Verlauf

der experimentellen Kurve etwas besser dar. Dabei ist auch nicht zu vergessen, daß die Formeln für RE'_m und RE''_m bloß drei Konstanten einschließen, während wir in den Formeln für RE'_b und RE''_b ihrer fünf haben.

Ferner sehen wir aus den Formeln für RE_m und RE_b, daß sich der Übergang von der nach der ersten Ermüdung erhaltenen Kurve zu der nach der zweiten Ermüdung gewonnenen durch die Veränderung nur einer die Quantität der zerlegten Stoffe darstellenden Konstante vollzieht. Da alle übrigen Bedingungen beim Erhalten der zweiten Kurve dieselben sind, so weist das auf die Richtigkeit der Betrachtungen hin, welche den Formeln (9) und (10) zugrunde liegen.

Zum Schluß möchten wir Herrn Prof. Dr. P. Lasareff für sein stetiges Interesse an dieser Untersuchung und für die liebenswürdige Überlassung aller nötigen Mittel unseren herzlichen Dank aussprechen.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik, Abteilung für Physiologische Optik (3. Miusskaja, 3), 13. März 1930.

Beliebige und polytropische Zustandsänderungen. I.

Von **Witold Jazyna (Jacyno)** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. Mai 1930.)

Es werden erstens die beliebige Zustandslinie als Enveloppe der berührenden Polytrope und zweitens die beliebige (verallgemeinerte) spezifische Wärme C als diejenige der polytropischen Zustandsänderung interpretiert.

Bei manchen Anwendungen der Thermodynamik spielen die sogenannten „polytropischen", von Zeuner* zuerst in die Technik eingeführten Zustandsänderungen eine wichtige Rolle.

Für Gase, strenger, für Systeme von Clapeyron ($pv = RT$) genügen die genannten Prozesse den Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{dp}{p} + n\frac{dv}{v} &= 0, \\ \frac{dT}{T} + (n-1)\frac{dv}{v} &= 0 \end{aligned}\right\} \quad \text{oder} \quad \left\{\begin{aligned} \frac{dT}{T} - \frac{n-1}{n}\frac{dp}{p} &= 0, \end{aligned}\right. \tag{1}$$

wobei der „Polytropenexponent"

$$n = \frac{C_n - C_p}{C_n - C_v} \tag{2}$$

ist** und C_n die polytropische spezifische Wärme bedeutet. Daraus geht ohne weiteres hervor, daß bei $C_v = \text{const}$ und $C_n = \text{const}$ die endliche Polytropengleichung die übliche Form

$$\left.\begin{aligned} pv^n &= \text{const}, \\ Tv^{n-1} &= \text{const} \end{aligned}\right\} \quad \text{oder} \quad \left\{\begin{aligned} Tp^{-\frac{n-1}{n}} &= \text{const} \end{aligned}\right. \tag{3}$$

annimmt, weil in diesem Falle der Exponent $n = \text{const}$ ist. Dieselbe Form hat die Poissonsche Adiabatengleichung

$$pv^k = \text{const},$$

---

* G. Zeuner, Technische Thermodynamik, S. 148. Leipzig 1900.

** Wegen der hier benutzten Bezeichnungen muß ich auf meine frühere Abhandlung in dieser Zeitschrift verweisen.

falls

$$k = \frac{C_p}{C_v}$$

eine konstante Größe bedeutet. Wollen wir in der Gleichung (1) den „Polytropenexponent" n als veränderliche Größe ansehen, so können wir die Integralform (3) der Polytrope nur unter der Bedingung

$$\frac{dp}{p} + n\frac{dv}{v} = -\lg v\, dn \tag{4}$$

erhalten. Diese Gleichung ist aber viel komplizierter als die Gleichungen (1), deshalb scheint es bequemer zu sein, mit der Gruppe (1) zu operieren. Es ist auch möglich, mit deren Hilfe die beliebigen Prozesse darzustellen, wenn auch die Integralform der Polytrope in dem Falle nicht so einfach wie in (3) wird.

In der Tat haben wir in dem betrachteten Falle

$$pv^n = \varphi(x),$$

wobei x einen beliebigen Parameter bedeutet. Nach Differentiation wird

$$v^n dp + npv^{n-1}dv + pv^n \lg v\, dn = d\varphi(x)$$

und daraus ergibt sich mit Rücksicht auf (1)

$$pv^n \lg v\, dn = d\varphi(x)$$

oder

$$\frac{d\varphi}{\varphi} = \lg v\, dn,$$

d. h. die Funktion φ muß die Form

$$\varphi(x) = e^{\int \lg v\, dn} \tag{4'}$$

haben. Hiermit müssen die endlichen Polytropengleichungen die folgenden Formen annehmen:

$$\left.\begin{aligned} pv^n &= e^{\int \lg v\, dn}, \\ Tv^{n-1} &= R^{-1} e^{\int \lg v\, dn}, \\ Tp^{-\frac{n-1}{n}} &= R^{-1} e^{\frac{1}{n}\int \lg v\, dn}. \end{aligned}\right\} \tag{3'}$$

Diese Formen schließen auch die beliebigen Prozesse auf, was leicht in folgender Weise erklärlich ist.

Wir betrachten den Zustandspunkt M (Fig. 1) auf der Linie $x - x$ des beliebigen Prozesses, der durch die Gleichung

$$F(S, T) = 0 \tag{5}$$

in ST-Koordinaten gegeben ist.

Einerseits erhalten wir aus (5)

$$\left(\frac{dT}{dS}\right)_{x-x} = -\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_T}{\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_S}, \tag{6}$$

andererseits können wir diesen Punkt M wohl als denjenigen betrachten, der einer Polytrope $n-n$ mit derselben Tangente MP zugehört. Diese Kurve $n-n$ läßt sich für jeden Punkt der $x-x$-Linie konstruieren.

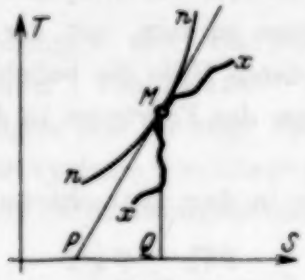


Fig. 1.

Wir nennen diese $n-n$-Linie die berührende Polytrope. Mit Änderung des Exponenten n ändert sich die berührende Polytrope ebenfalls von Punkt zu Punkt nach Form und Ort stetig. Auf Grund der beiden Hauptsätze der Thermodynamik haben wir mit Rücksicht auf (2) noch

$$\left(\frac{dT}{dS}\right)_{n-n} = \frac{T}{C_v}\frac{n-1}{n-k}, \tag{7}$$

was in der Verbindung mit (6) ergibt:

$$C_v(n-k)\left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_T + T(n-1)\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_S = 0, \tag{8}$$

weil die Neigungen beider Kurvenelemente gegen die Koordinatenachse im gemeinsamen Berührungspunkt einander gleich sind. Daraus wird

$$n = \frac{C_p\left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_T + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_S}{C_v\left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_T + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_S}, \tag{9}$$

ein Ausdruck, welcher den Exponenten der berührenden Polytrope ergibt, falls der Prozeß im ST-Diagramm oder nach Gleichung (5) bekannt ist*.

* Unter anderem siehe meine Dissertationsarbeit „Systeme von Clapeyron". Petrograd 1923 (russisch, Verlag „Academia").

Schließlich ergibt die Gleichung (7) in Verbindung mit der Fundamentalgleichung

$$TdS = CdT$$

noch

$$C = C_v \frac{n-k}{n-1} \tag{10}$$

oder

$$C = C_n,$$

d. h. die verallgemeinerte spezifische Wärme beim beliebigen Prozeß ist gleich der polytropischen spezifischen Wärme der berührenden Polytrope*.

Die erhaltenen Beziehungen können bei der wichtigen Aufgabe betreffend Wärmeaustausch zwischen Arbeitskörper und umhüllenden Wänden sowie auch bei den Bestimmungen der Wärmebelastung der Zylinderwände in Gas- und Ölmotoren spezielle Anwendung finden.

Leningrad, Technologisches Institut, 15. Januar 1930.

* Diese Identifizierung war auch bereits in der Gleichung (8) enthalten.

Über die Zwitternatur der Molekularbewegung. II.

Von **Witold Jazyna (Jacyno)** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Mai 1930.)

Die Molekularbewegung wird teilweise als „ungeordnete", teilweise als geordnete betrachtet und die Regelmäßigkeits- bzw. Verteilungskoeffizienten für verschiedene Gase berechnet. Für einatomige Gase weicht das Wärmemolekulargewicht etwa um 0,5 bis 1,5% von dem wirklichen Molekulargewicht ab. Die erhaltenen Werte sind für verschiedene Gase in einer Tabelle zusammengestellt.

Früher haben wir gesehen* daß nicht alle Molekularbewegungen gleichwertig sind. Demgemäß wurde es nötig, neben dem gewöhnlichen noch ein besonderes „Wärmemolekulargewicht" zu betrachten. Beim nicht umkehrbaren isochorischen Prozeß haben wir im ST-Diagramm (Fig. 1)

$$\text{Fläche } (a-1-2'-b) = (1-\mathcal{E})\,\Delta Q,$$

$$\Delta Q = \text{Fläche } (a-1-2-c)$$

und die innere Reibungswärme

$$\Delta Q^{\varrho} = Fl\,(b-2'-2-c) = \Delta Q - Fl\,(a-1-2'-b) = \mathcal{E}\,\Delta Q,$$

wobei $\mathcal{E}$ zur Bestimmung des Irreversibilitätsgrades** bzw. inneren Verwandlungskoeffizienten dient und ΔQ den thermodynamischen Wärmeaufwand des umkehrbaren Prozesses bedeutet***. Die Reibungswärme entsteht auf Kosten der Wirbel- bzw. Konvektionsenergie nicht plötzlich. Die letztere aber kann sich insgesamt nur bei einatomigen Gasen in praktisch genügender Vollständigkeit in Wärme verwandeln.

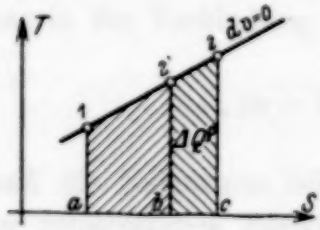


Fig. 1.

Bei mehratomigen Gasen geht die Konvektionsenergie nur teilweise in Wärme über. Dagegen bedingt der Restbetrag die Verwandlung in andere Energieformen****.

---

* ZS. f. Phys. **57**, 341, 1929.

** Vgl. Phys. ZS. **31**, 253, 1930.

*** Bei dem betrachteten nicht umkehrbaren Prozeß stellt ΔQ eigentlich den äußeren Wärmeaufwand dar.

**** Z. B. die Rotationsenergie der Moleküle, welche keine „Wärme" darstellt und der potentiellen inneren Energie zugehören muß.

Also müssen wir überhaupt annehmen, daß auch bei Gasen und Flüssigkeiten die unmittelbare Verwandlung

Wärme ⟶ Arbeit

stattfinden kann. Die Behauptung steht in keinem Widerspruch mit der Postulierung des zweiten Hauptsatzes, die von R. Plank* ausgedrückt wurde, und läßt sich auch in folgender Weise erklären. Man kann entweder sämtliche Moleküle in schnelle und langsame scheiden unter der Voraussetzung, daß die einen den Temperatur-, die übrigen den Druckeffekt hervorbringen, oder vielleicht können wir der Molekularbewegung selbst eine Zwitternatur zuschreiben, d. h. im allgemeinen diese Bewegung teilweise als chaotische, teilweise als regelmäßige betrachten. Beim isochorischen Prozeß erscheint nur ein Teil des Wärmeaufwandes $C_v\,dT$ als die „Temperaturenergie" (Wärme):

$$d\zeta = C_s\,dT.$$

Den Rest

$$(C_v - C_s)\,dT$$

kann man andererseits als ϑ-ten Teil der absoluten Spannungsarbeit

$$Av\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT$$

ausdrücken, d. h.

$$C_v - C_s = \vartheta\, Av\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \tag{1}$$

Für Gase mit $pv = RT$ haben wir

$$C_v - C_s = \vartheta AR = C_v\,(k-1)\,\vartheta = \varepsilon_v C_v \tag{2}$$

und daraus

$$\vartheta = \frac{1 - \dfrac{C_s}{C_v}}{k-1} = \frac{\varepsilon_v}{k-1}, \tag{3}$$

wobei wir ϑ als den Regelmäßigkeitskoeffizienten und

$$\varepsilon_v = \frac{C_v - C_s}{C_v} = \vartheta\,(k-1) \tag{4}$$

als den Verteilungskoeffizienten bezeichnen.

Beim isobarischen Prozeß finden wir

$$C_p - (C_v - C_s) = C_s + AR = C_v\,(k - \varepsilon_v), \tag{5}$$

* R. Plank, ZS. d. Ver. d. Ing. **70**, 841, 915, 1926.

was, mit Rücksicht auf die Gleichung

$$C_s = \frac{3}{\Theta m} \tag{5'}$$

der früheren Mitteilung*, ergibt:

$$k_{\text{abs.}} = 1 + \frac{AR}{C_s} = 1 + \frac{AR\Theta m}{3},$$

oder

$$k_{\text{abs.}} \simeq 1 + 0{,}66\,\Theta, \tag{6}$$

wobei

$$\Theta = \frac{m'}{m} \simeq \frac{2+Z}{3Z}$$

ist und

$$m' = \frac{3}{C_s}$$

bedeutet.

Mit den annähernden Θ-Daten finden wir, daß für verschiedene Gase das Verhältnis

$$k_s = \frac{C_p}{C_s}$$

nur unbedeutend von 1,66 abweicht. Setzen wir dementsprechend

$$k_s = \frac{(C_p)_{\text{exp.}}}{C_s} = \text{const} = \left[\frac{C_p}{C_s}\right]_{\text{einatomig}} \simeq 1{,}66, \tag{7}$$

so erhalten wir die einfachen Interpolationsformeln

$$C_s \simeq \frac{(C_p)_{\text{exp.}}}{1{,}66}, \tag{8}$$

$$\vartheta \simeq \frac{1}{k_s} \cdot \frac{k_s - k}{k-1} \simeq 0{,}6\,\frac{1{,}66 - k}{k-1}, \tag{9}$$

$$(k)_{\text{ber.}} = \frac{\vartheta_{\text{int.}} + 1}{\vartheta_{\text{int.}} + 0{,}6}, \tag{10}$$

$$(\varepsilon_v)_{\text{ber.}} = \frac{k_s - k}{k_s} = 0{,}6\,(1{,}66 - k_{\text{ber.}}) \tag{11}$$

und

$$C_v = \frac{1{,}66}{k} C_s, \tag{12}$$

---

* ZS. f. Phys. **57**, 341, 1929. Dort ist die Gleichung (16) in

$$m' \simeq \frac{a\,m}{4}\left(\frac{2+Z}{Z}\right)$$

zu berichtigen.

wobei „exp.", „int." und „ber." bzw. die experimentellen, interpolierten und berechneten Werte bezeichnen. Die Auffindung der Durchschnittswerte für mehratomige Gase kann man folgendermaßen ausführen: Die zuerst auf Grund der Gleichung (9) berechneten ϑ-Werte sind graphisch interpoliert (achte Spalte in der Tabelle 1), und darauf sind nach der Formel (10), (11) u. a. die übrigen Spalten der Tabelle 1 berechnet. Die Resultate weichen von den früheren* aber im allgemeinen nicht beträchtlich ab. Die tabellarischen Daten zeigen für mehratomige Gase nur die durchschnittlichen Mittelwerte, wobei selbstverständlich keine individuelle Abweichungen (z. B. bei CH_4, SO_2) berücksichtigt sind (vgl. Fig. 2). Für einatomige Gase sind ϑ und ε_v von Null, dagegen Θ von Eins verschieden, eine Diskrepanz, die auf Grund der Gleichungen (8), (3) und (4) etwa zu

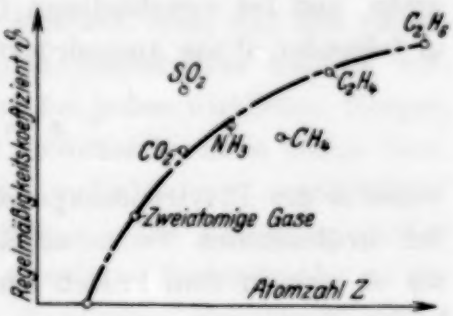


Fig. 2.

$\vartheta = 0{,}0015$, $\varepsilon_v = 0{,}0013$, $\Theta = 0{,}995$ für Helium

und

0,0091, 0,0067, 0,986 für Argon

berechnet ist.

Tabelle 1.

Gas	$(C_p)_{exp.}$	$(C_v)_{ber.}$	C_s	m'	$m'C_v$	$K_{ber.}$	$\vartheta_{int.}$	$(\varepsilon_v)_{ber.}$	$\Theta_{int.}$	$\Theta_{ber.}$	Z
He	1,25	0,755	0,754	3,98	3,0	1,66	0,0015	0,0013	1	0,995	1
Ar	0,127	0,077	$0{,}076_5$	39,3	3,0		0,0091	0,0067		0,986	
Luft	0,239	0,170	0,144	20,8	3,5					0,72	
O_2	0,217	0,155	0,131	22,9	3,5					0,715	
N_2	0,247	0,176	0,149	20,1	3,5					0,72	
H_2	3,41	2,43	2,05	1,46	3,5	$1{,}40_5$	0,39	0,153	2/3	0,73	2
NO	0,231	0,165	0,139	21,6	3,5					0,72	
CO	0,250	0,178	0,150	20,0	3,5					0,715	
ClH	0,191	0,136	0,115	26,1	3,5					0,715	
CO_2	0,204	0,155	0,123	24,4	3,8					$0{,}55_5$	
N_2O	0,20	0,152	0,120	25,0	3,8	1,32	0,64	0,204	5/9	0,57	3
SO_2	0,151	0,114	0,090	33,3	3,8					0,57	
NH_3	0,52	0,404	0,313	9,6	3,9	1,29	0,78	0,222	1/2	0,56	4
CH_4	0,55	0,433	0,331	9,06	$3{,}9_5$	1,27	0,90	0,234	7/15	0,57?	5
C_2H_4	0,365	0,292	0,220	13,6	4,0	1,25	1,00	0,246	4/9	0,49	6
C_2H_6	0,413	0,336	0,249	12,0	$4{,}0_5$	1,23	1,12	0,258	5/12	0,40	8

* ZS. f. Phys. **57**, 344, 1929.

Im allgemeinen ist der Verteilungskoeffizient

$$\varepsilon = \frac{C - C_s}{C}, \tag{18}$$

wobei C die „beliebige" spezifische Wärme bedeutet, keine Zustandsgröße, und bei verschiedenen Gasprozessen mit Polytropeneigenschaften* in folgender Weise ausgedrückt werden kann:

$$\varepsilon = 1 - \frac{C_s}{C_v}\,\frac{n-1}{n-k}, \tag{18'}$$

wobei n der Polytropenexponent ist. Schließlich spielt sich der Prozeß der isochorischen Temperaturänderung bei Gasen in solcher Weise ab, als ob sich in dem Prozeß nur die Masse von $m' = \Theta m$ Molekülen beteilige, womit nur

$$d\zeta = C_s\,dT = (1-\varepsilon_v)\,C_v\,dT = (1-\varepsilon_v)\,\Delta Q_v \text{ cal}$$

im Innern der Körper als „Wärme" beim Elementarprozeß erscheint. Die übrige Masse von $(1-\Theta)\,m$ Molekülen und

$$\varepsilon_v C_v dT = \varepsilon_v \Delta Q_v \text{ cal}$$

verhält sich bei der Temperaturänderung neutral und bewirkt überhaupt nur den mechanischen Effekt. Die in der Tabelle 1 enthaltenen ε_v-Werte gelten nur bei voller Umkehrbarkeit bzw. für statische Gleichgewichtszustände. Bei nicht umkehrbaren Prozessen verschieben sich die augenblicklichen Energieverhältnisse in Richtung des größeren mechanischen Effektes. Dies steht aber, ähnlich wie die Brownsche Bewegung, in keinem Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Die große Zahl der Moleküle ist in die sichtbare Bewegung versetzt, und die Temperaturerhöhung wird zuerst kleiner, als bei der reversiblen Wirkung desselben äußeren Wärmeaufwandes.

Nach einiger Zeit erreicht das System den Gleichgewichtszustand (statischer Gleichgewichtszustand), wobei auch die Endtemperatur derjenigen des umkehrbaren Prozesses gleich wird. Von diesem Gesichtspunkt aus sind die beiden Arten der Wärmezufuhren, in bezug auf den Endzustand des betrachteten Arbeitskörpers, gleichwertig. Auch die Entropiezunahme für Arbeitskörper selbst ist nach Beendigung des Prozesses in beiden Fällen gleich groß. Für die augenblicklichen Einzelzustände der Arbeitskörper sind die absoluten Werte der Entropie sogar kleiner. Nur die relativen Entropieänderungen nehmen bis zu den

* Vgl. vorstehende Mitteilung.

statischen Gleichgewichtszuständen, die den betrachteten augenblicklichen Zuständen entsprechen, mit wachsendem Irreversibilitätsgrad zu, so daß die absolute Entropie des ganzen Systems einschließlich der Wärmequelle größer als beim reversiblen Falle erscheint.

Zusammenfassend kann man behaupten: 1. daß kein reiner Wärmeaustausch zwischen dem wirklichen Körper existiert, ohne daß sich gleichzeitig die Wärme unmittelbar in die molarmechanische Energie verwandelt; 2. die Molekularbewegungen stellen bei jedem wirklichen Körper, sogar beim einatomigen Gas, teilweise die molarmechanische Bahn- bzw. Rotationsenergie dar, und 3. es können keine vollständig „regelmäßige" sowie auch „tumultuare" Bewegungen existieren. Die Bewegung selbst hat eine gewisse Zwitternatur, d. h. jede geordnete Bewegung ist in gewissem Grade ungeordnet, und bei jedem chaotischen Bewegungszustand treten die Regelmäßigkeitselemente in stabiler Koexistenz mit den Störungselementen ein.

Leningrad, Technologisches Institut, März 1930.

Über die Anwendung der Karschen Theorie der intermittierenden Wirkung auf Bandenspektren im Ultrarot.

Von **B. N. Biswas** in Kalkutta.

(Eingegangen am 27. April 1930.)

Die Karsche Theorie der intermittierenden Wirkung hat schon auf verschiedene Probleme Anwendung gefunden*. In einer früheren Arbeit in dieser Zeitschrift haben Kar und der Verfasser** diese Theorie benutzt um den Ausdruck für die Energie eines anharmonischen Oszillators zu finden, die auf das asymmetrische Glied x^2 in der Differentialgleichung für seine Bewegung zurückzuführen ist. In der vorliegenden Arbeit soll diese Theorie weiterhin angewandt werden, um den Einfluß des symmetrischen Gliedes x^3 zu untersuchen.

Wir setzen die Bewegungsgleichung des anharmonischen Oszillators zu

$$\ddot{x} + n^2 x + \beta x^3 = 0 \tag{1}$$

an. Mit $\beta = 0$ wird die Näherungslösung

$$x_t = \frac{u_{t'}}{n} \sin n\,(t - t'), \tag{2}$$

wo u die dem Oszillator zur Zeit $t = t'$ mitgeteilte Geschwindigkeit bedeutet. Nach der üblichen Methode der sukzessiven Approximation ergibt sich aus (1):

$$\ddot{x} + n\,x = -\beta\,x^3 = -\beta \frac{u_{t'}^3}{n^3} \sin^3 n\,(t - t'),$$

oder aufgelöst:

$$X_T = -\frac{\beta\,u_{t'}^3}{n^4} \int_{t'}^{T} \sin^3 n\,(t - t') \sin n\,(T - t)\,dt. \tag{3}$$

Durch Integration von (3) ergibt sich:

$$X_T = \frac{\beta\,u_{t'}^3}{n^4} \frac{1}{8} \left[\frac{3}{4n} \sin n\,(T - t') - \frac{1}{4n} \sin 3\,n\,(T - t')\right]. \tag{4}$$

---

* K. C. Kar, Phys. Rev. **21**, 695, 1923; Phys. ZS. **24**, 63, 1923; ZS. f. Phys. **57**, 416, 1929; K. C. Kar und M. Ghosh, Phys. ZS. **29**, 143, 1928; M. Ghosh, ebenda **30**, 160, 1929; K. C. Kar und R. C. Mazumdar, ZS. f. Phys. **53**, 308, 1929.

** K. C. Kar und B. Biswas, ZS. f. Phys. **59**, 570, 1930.

Wir bemerken nun, daß dem Oszillator durch die aufeinanderfolgenden Wechselwirkungen mit der Strahlung gleiche Energiebeträge ($\frac{1}{2}u^2$) mitgeteilt werden. Daher muß u auf der rechten Seite der Gleichung (4) im Quadrat auftreten, was leicht dadurch erreicht wird, daß man die $^2/_3$-Potenz der Verschiebung X_T nimmt.

So ergibt sich aus (4):

$$X_T^{2/3} = \frac{\beta^{2/3} u_t^2}{8^{2/3} n^{8/3}} \left[\frac{3}{4n} \sin n (T - t') - \frac{1}{4n} \sin 3n (T - t')\right]^{2/3}. \tag{5}$$

Erfolgen nun nach regelmäßigen Zeitabschnitten τ — der Frequenz des Oszillators — eine Reihe Wechselwirkungen zwischen Strahlung und dem Oszillator, so ist nach λ Wechselwirkungen, d. h. zur Zeit $T = (\lambda + e)\tau$, wo $e \ll 1$ ist, nach Gleichung (3):

$$X_T^{2/3} = \frac{\beta^{2/3} u^2}{8^{2/3} n^{8/3}} \lambda \left[\frac{3}{4n} \sin nt - \frac{1}{4n} \sin 3nt\right]^{2/3}, \tag{6}$$

wo $t = e\tau$ bedeutet.

Die Verschiebung ist dann also

$$X = \frac{\beta u^3}{8n^4} \lambda^{3/2} \left[\frac{3}{4n} \sin nt - \frac{1}{4n} \sin 3nt\right]. \tag{7}$$

Die resultierende Elongation des symmetrischen Oszillators ist $x_T + X_T$, wo x_T die von der einfachen harmonischen Bewegung herrührende Elongation bedeutet. Die potentielle Energie des Systems beträgt infolgedessen:

$$V = \tfrac{1}{2} n^2 m (x_T + X_T)^2. \tag{8}$$

Da X_T klein ist, vernachlässigen wir das Quadrat dieser Größe und erhalten

$$V = \tfrac{1}{2} n^2 m x_T^2 + n^2 m x_T X_T.$$

Daraus ergibt sich für die mittlere potentielle Energie, wenn wir noch berücksichtigen, daß $x_T = u/n \cdot \lambda^{1/2} \sin nt$ ist,

$$\overline{V} = \overline{\tfrac{1}{2} n^2 m x_T^2} + n^2 m \frac{u}{n} \lambda^{1/2} \frac{\beta u^3 \lambda^{3/2}}{8n^4} \overline{\sin nt \left[\frac{3}{4n} \sin nt - \frac{1}{4n} \sin 3nt\right]} \tag{9}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \overline{V} &= \overline{V}_1 + \overline{V}_3, \\ \text{mit} \quad \overline{V}_1 &= \tfrac{1}{2} n^2 m x_T^2, \\ \text{und} \quad \overline{V}_3 &= \frac{3}{64} \frac{\beta u^4}{n^4} m \lambda^2. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Differentieren wir (7) nach t, so erhalten wir

$$\dot{X}_T = \frac{\beta u^3}{n^4} \lambda^{3/2} \frac{1}{8} \left[\frac{3}{4} \cos nt - \frac{3}{4} \cos 3nt\right]. \tag{11}$$

Daraus folgt für die gesamte kinetische Energie T:

$$T = \tfrac{1}{2} m [\dot{x}_T + \dot{X}]^2. \tag{12}$$

Unter Vernachlässigung quadratischer Glieder von X haben wir

$$T = \tfrac{1}{2} m \dot{x}_T^2 + m \dot{x}_T \dot{X}_T \tag{13}$$

mit $$\dot{x}_T = \lambda^{1/2} u \cos nt.$$

Setzen wir dies ein, so gilt

$$\overline{T} = \overline{\tfrac{1}{2} m \dot{x}_T^2} + \frac{\beta u^4}{n^4} \lambda^2 \frac{1}{8} \left[\frac{3}{4} \cos^2 nt - \frac{3}{4} \cos 3nt \cos nt\right] \tag{14}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \overline{T} &= \overline{T}_1 + \overline{T}_3 \\ \text{mit} \quad \overline{T}_1 &= \overline{\tfrac{1}{2} m \dot{x}_T^2} \\ \text{und} \quad \overline{T}_3 &= \frac{m \beta u^4 \lambda^2}{n^4} \cdot \frac{3}{64}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Aus Gleichung (10) und (15) ergibt sich:

$$E_3 = \overline{V}_3 + \overline{T}_3 = \frac{1}{8} \cdot \frac{\beta h^2 n^2 m \lambda^2}{\pi^2 m^2 n^4} \frac{3}{4} = \frac{3}{32} \cdot \frac{\beta \lambda^2 h^2}{\pi^2 m n^2}, \text{ wenn } \left\{\begin{aligned} u^4 &= \frac{h^2 n^2}{\pi^2 m^2} \\ \frac{1}{2} m u^2 &= \frac{h n}{2\pi} \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

gesetzt wird. Kommen in der gegebenen Differentialgleichung (1) sowohl das Glied mit x^2 wie das mit x^3 vor, so wird die gesamte Energie

$$E = E_1 + E_2 + E_3 = \lambda h \nu + E_2 + E_3. \tag{17}$$

Von diesen Größen ist E_2 in der früheren Arbeit (l. c.) gegeben worden, und E_3 wird durch Gleichung (16) bestimmt. Diese Formel ist mit der von Born und Pauli* gegebenen identisch.

Zum Schluß danke ich Herrn Prof. K. C. Kar für das große Interesse, das er meiner Untersuchung entgegengebracht hat.

Kalkutta, Physical Laboratory, Presidency College, April 1930.

---

* M. Born und W. Pauli, ZS. f. Phys. **10**, 137, 1922.

Bemerkung zur verallgemeinerten Statistik.

Von **K. K. Mukherjee** in Kalkutta.

(Eingegangen am 27. April 1930.)

Jeans* hat gezeigt, daß eine positive Zerstreuungsfunktion dahin wirkt, daß sie in einem gegebenen Phasenvolumen die Dichte der Phasenpunkte vermehrt, während diese durch eine negative Zerstreuung vermindert wird. Durchläuft nun eine Kompressionswelle ein gewisses Phasenvolumen, so wird sich dort die Phasenpunktsdichte periodisch mit der Zeit mit der Frequenz ν der Welle ändern, und damit wird die Dämpfungsfunktion ihr Vorzeichen periodisch wechseln. Diese Überlegung führte K. C. Kar und den Verfasser in einer vor kurzem erschienenen Arbeit** über eine verallgemeinerte Wellenstatistik dazu, als Dämpfungskoeffizient $2\pi i\nu$ anzusetzen. Die vorliegende kurze Bemerkung soll diesen Punkt durch eine Diskussion des analogen Falles der mechanischen Koppelung klären.

In dem bekannten Falle zweier mechanisch gekoppelter dynamischer Systeme kann der Dämpfungskoeffizient eines einzelnen Systems als teils reell, teils imaginär angesetzt werden. Der reelle Teil, der vom System selbst stammt, ist positiv und bewirkt eine Energieabnahme des Systems, während der imaginäre Teil — den man bei der gewöhnlichen dynamischen Methode vernachlässigt — durch die periodische Bewegung des anderen Systems hervorgerufen wird und daher sein Vorzeichen periodisch ändert.

Diesem Standpunkt zufolge lauten die Bewegungsgleichungen der beiden Systeme:

$$\ddot{q}_1 + (a + ih)\,\dot{q}_1 + \lambda_1 q_1 = 0, \tag{1}$$

$$\ddot{q}_2 + (b + ih)\,\dot{q}_2 + \lambda_2 q_2 = 0. \tag{2}$$

Setzen wir nun $q_1 = Ae^{mt}$ und $q_2 = Be^{nt}$, so ergibt sich aus den Gleichungen (1) und (2):

$$m^2 + (a + ih)\,m + \lambda_1 = 0, \tag{3}$$

$$n^2 + (b + ih)\,n + \lambda_2 = 0. \tag{4}$$

---

* J. H. Jeans, Dynamical Theory of Gases.

** K. C. Kar und K. K. Mukherjee, ZS. f. Phys. **59**, 102, 1930.

Unter der Annahme, daß die zerstreuenden Kräfte klein sind, so daß die Quadrate der Größen a, h, b vernachlässigt werden können, sind die Wurzeln dieser Gleichungen

$$m = -\frac{a}{2} \pm i\left(\sqrt{\lambda_1} - \frac{1}{2}h\right),$$

$$n = -\frac{b}{2} \pm i\left(\sqrt{\lambda_2} - \frac{1}{2}h\right).$$

Somit ist die allgemeine Lösung für die gekoppelte Schwingung

$$\left.\begin{aligned} q_1 &= A e^{-\frac{1}{2}at}\left[\cos\left(\sqrt{\lambda_1} - \frac{1}{2}h\right)t + e_1\right], \\ q_2 &= B e^{-\frac{1}{2}bt}\left[\cos\left(\sqrt{\lambda_2} - \frac{1}{2}h\right)t + e_2\right]. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Diese Gleichungen (5) können auch in der üblichen Form

$$q_1 = R_1 e^{-\frac{1}{2}at}\cos\left(\sqrt{\lambda_1}t + \alpha_1\right)\cos\left(\tfrac{1}{2}ht + \alpha_2\right),$$

$$q_2 = R_2 e^{-\frac{1}{2}bt}\sin\left(\sqrt{\lambda_2}t + \alpha_1\right)\sin\left(\tfrac{1}{2}ht + \alpha_2\right)$$

geschrieben werden, wo R_1, R_2, α_1 und α_2 willkürliche Konstante sind, die aus physikalischen Bedingungen bestimmt werden müssen.

Zum Schluß fühle ich mich verpflichtet, Herrn Dr. K. C. Kar für sein Interesse an dieser Arbeit zu danken.

Kalkutta, Physical Laboratory, Presidency College, April 1930.

Autorenregister.

Anderson, Wilhelm. Erwiderung auf die „Bemerkung" des Herrn K. Schaposchnikow. S. 719.

Amstel, J. J. A. Ploos van s. Arkel, A. E. van.

Arkel, A. E. van und Amstel, J. J. A. Ploos van. Verhinderung des Kristallwachstums durch schwache Deformation. S. 43.

— — Rekristallisation von gedehnten Zinneinkristallen. S. 46.

Backhaus, H. Über die Schwingungsformen von Geigenkörpern. S. 143.

Bakker, C. J. und Bruin, T. L. de. Der Zeemaneffekt des Argonfunkenspektrums (Ar II). II. S. 32.

Basu, K. Relativistische Mechanik in der Fermi-Diracschen Statistik und die magnetische Suszeptibilität der Gase bei hohen Temperaturen. S. 279.

Beattie, James A. und Bridgeman, Oscar C. Eine neue Zustandsgleichung für Flüssigkeiten. V. Werte der Konstanten für 14 Gase in Amagatschen und Berliner Einheiten. S. 95.

Beck, Guido. Über die Streuung von Teilchen durch Kraftfelder. S. 331.

Becker, R. Zur Theorie der Magnetisierungskurve. I. Mitteilung. S. 253.

Biswas, B. N. Über die Anwendung der Karschen Theorie der intermittierenden Wirkung auf Bandenspektren im Ultrarot. S. 852.

Bormuth, Carl s. Schaefer, Clemens.

Bridgeman, Oscar C. s. Beattie, James A.

Brodersen, P. H. Ausbau der c_p/c_v-Bestimmungen nach Rüchardt und Rinkel zu einer Präzisionsmethode. S. 180.

Bruin, T. L. de s. Bakker, C. J.

Burger, H. C. s. Ornstein, L. S.

Butkow, K. Photoeffekt an Ionen in in Lösungen. S. 71.

Chatterjee, B. D. Über eine Untersuchung der Hochfrequenzentladung. Teil I: Luft, Stickstoff und Sauerstoff. S. 712.

Coehn, Alfred und Specht, Werner. Über die Beteiligung von Protonen an der Elektrizitätsleitung in Metallen. I. Nachweis durch Potentialmessungen. S. 1.

Däumichen, S. Eine Neuberechnung der Rotationswärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen. S. 414.

Dieke, G. H. und Lochte-Holtgreven, W. Über einige Banden des Kohlenstoffmoleküls. S. 767.

Dobrowolska, H. s. Herszfinkiel, H.

Dorfman, J. Zur Frage über die magnetischen Momente der Atomkerne. S. 90.

Druyvesteyn, M. J. Das Auftreten der Neon-Funkenlinien im negativen Glimmlichte. S. 764.

Eberhard, O. v. Bemerkungen zu vorstehenden Ausführungen des Herrn Hänert. S. 430.

Epstein, Z. A. Zur Theorie des Supraleitvermögens der Elemente. I. Über eine thermo-elastische Charakteristik der Supraleiter. S. 401.

Fagerberg, Sven. Fokale Eigenschaften der optischen Beugungsgitter und Einfluß der Gitterfehler auf die Meßgenauigkeit im ultraweichen Röntgengebiet bei Verwendung von ebenen Gittern. S. 457.

Fedorow, N. T. und Fedorowa, V. I. Beitrag zur Kinetik der künstlichen Protanopie. S. 834.

Fedorowa, V. I. s. Fedorow, N. T.

Finkelnburg, W. Zur Frage der Deutung des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums. S. 624.

Fock, V. „Selfconsistent field" mit Austausch für Natrium. S. 795.

Frenkel, J. Über die Geschwindigkeit monomolekularer Reaktionen. S. 49.

Ganguli, A. s. Kar, K. C.

Gebauer, R. und Rausch v. Traubenberg, H. Über den Starkeffekt dritter Ordnung bei den Serienlinien $H\beta$ und $H\gamma$ des Wasserstoffs. S. 289.

Güntherschulze, A. Die Elektronenablösung durch den Stoß positiver Ionen bei geringen Gasdrucken. S. 600.

— Messungen am Langmuirschen Dunkelraum. S. 619.

— und Meyer, Konrad. Kathodenzerstäubung bei sehr geringen Gasdrucken. S. 607.

Hänert, L. Zur Änderung der Geschoßbahn infolge der Erdrotation. S. 419.

Herszfinkiel, H. u. Dobrowolska, H. Zu Herrn G. I. Pokrowskis Arbeiten: „Über das Wahrscheinlichkeitsgesetz bei dem Zerfall radioaktiver Stoffe sehr kleiner Konzentration" und „Über das Herausschleudern von α-Teilchen aus Atomkernen radioaktiver Stoffe durch kurzwellige Strahlung". S. 432.

Hirsch, M. Über die Möglichkeit der Frage nach einer Äquivalenz zwischen elektrischen Feldern und Zentrifugalfeldern, zwischen magnetischen Feldern und Coriolisfeldern. S. 640.

Hori, Takeo. Das Absorptionsspektrum des Natriumhydrids. S. 352.

Jazyna (Jacyno), Witold. Beliebige und polytropische Zustandsänderungen. I. S. 842.

— Über die Zwitternatur der Molekularbewegung. II. S. 846.

Joffe, A. Ist die elektrische Leitfähigkeit durch die Unregelmäßigkeiten des Kristallbaues beeinflußt? S. 730.

Kar, K. C. und Ganguli, A. Anwendung der verallgemeinerten Statistik auf thermische Ionisation. S. 510.

Katalinić, Marin. Berichtigung zu meiner Arbeit: „Durch Johnsen-Rahbekschen Effekt erzeugte Schwingungen an Quecksilbertropfen". S. 584.

Klingelfuss, Fr. Die Funkenspannung bei Drucken $p < 760$ mm Hg und das Minimumpotential unter Berücksichtigung der Elektrodenfunktion dargestellt. S. 569.

Kothari, Daulat Singh s. Majumdar, Rames.

Kronig, R. de L. Über den spontanen Zerfall zweiatomiger Moleküle. S. 300.

Kurdjumow, G. und Sachs, G. Walz- und Rekristallisationstextur von Eisenblech. S. 592.

Laar, J. J. van. Einiges über die Zustandsgleichung fester Körper bei höheren Temperaturen und über die Größe $\gamma = \left(\frac{dp}{dt}\right)_v \times \frac{v}{R}$. S. 77.

Lanczos, Cornel. Zur Theorie des Starkeffekts in hohen Feldern. S. 518.

Landau, L. und Peierls, R. Quantenelektrodynamik im Konfigurationsraum. S. 188.

Leiss, Carl. Berichtigung. S. 288.

Leiste, Ernst. Über die elektrische Oberflächenleitfähigkeit von Preßbernstein. S. 646.

Lessheim, H. und Samuel, R. Zur Systematik der Bindungstypen zweiatomiger Moleküle. S. 208.

Lochte-Holtgreven, W. s. Dieke, H. G.

Madelung, E. Geschehen, Beobachten und Messen im Formalismus der Wellenmechanik. S. 721.

Magnusson, T. s. Siegbahn, Manne.

Majumdar, Rames und Kothari, Daulat Singh. Berichtigung. S. 142.

Manneback, C. Die Intensität und Polarisation der von zweiatomigen Molekülen gestreuten kohärenten und inkohärenten Strahlung. S. 224.

Meyer, Konrad s. Güntherschulze, A.

Møller, Christian. Zur Theorie der anomalen Zerstreuung von α-Teilchen beim Durchgang durch leichtere Elemente. S. 54.

Moraczewska, Maria. Über das Absorptionsspektrum des Se-Dampfes. S. 270.

Mrozowski, S. Über die Bandenspektren der Zn- und Cd-Dämpfe. S. 314.

Müller, Hans und Waetzmann, E. Absolute Geschwindigkeitsmessungen mit Hitzdrähten in stehenden Schallwellen. S. 167.

Mukherjee, K. K. Bemerkung zur verallgemeinerten Statistik. S. 855.

Neumann, Edel-Agathe. Über die Absorption der Resonanzlinie im Quecksilberdampf bei Zumischung von Fremdgasen. S. 368.

Nikolsky, K. Das Oszillatorproblem nach der Diracschen Theorie. S. 677.

Ornstein, L. S. und Burger, H. C. Intensitätsverhältnis von Balmer- und Paschenlinien. S. 636.

Peierls, R. s. Landau, L.

Penning, F. M. und Veenemans, C. F. Über die Zusammenstöße zwischen positiven Ionen und Atomen. S. 746.

Rasmussen, Ebbe. Das Bogenspektrum der Radiumemanation. S. 494.

Rausch v. Traubenberg, H. s. Gebauer, R.

Rawlins, F. I. G. Berichtigung. S. 288.

Reichenbächer, Ernst. Die Eichinvarianz in der Wellengleichung. S. 412.

Runge, I. und Sewig, R. Über den inneren Photoeffekt in kristallinen Halbleitern. S. 726.

Sachs, G. und Weerts, J. Zugversuche an Gold-Silberkristallen. S. 473.

— s. Kurdjumow, G.

Samuel, R. s. Lessheim, H.

Schaefer, Clemens u. Bormuth, Carl. Das ultrarote Absorptionsspektrum des Natriumnitrats. S. 508.

—, H. Über die Feldverteilung in hochisolierenden und schwach leitenden Transformatorenölen bei hoher Gleichspannung. S. 585.

Schaffernicht, W. Die optischen Anregungsfunktionen der Quecksilberlinien. S. 106.

Schmid, E. und Vaupel, O. Versuche an bewässerten Steinsalzkristallen. S. 311.

Schmidt, Harry. Zur Dynamik der Saiten und Seile. Vierte Mitteilung: Allgemeine Theorie der erzwungenen Schwingungen unter besonderer Berücksichtigung beweglicher Belastungen. S. 696.

Seemann, H. J. Die elektrische Leitfähigkeit der Cu_3Au-Legierungen mit und ohne Überstruktur in tiefer Temperatur. S. 824.

Sewig, R. s. Runge, I.

Siegbahn, Manne und Magnusson, T. Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. I. S. 435.

Specht, Werner s. Coehn, Alfred.

Stenvinkel, G. Zur Deutung einiger Prädissoziationserscheinungen in Bandenspektren. S. 201.

Tamm, Ig. Über die Wechselwirkung der freien Elektronen mit der Strahlung nach der Diracschen Theorie des Elektrons und nach der Quantenelektrodynamik. S. 545.

Teller, Eduard. Bemerkung zur Theorie des Ferromagnetismus. S. 102.

Trumpy, B. Ramaneffekt und Konstitution der Moleküle. I. S. 806.

Vaupel, O. s. Schmid, E.

Veenemans, C. F. s. Penning, F. M.

Waetzmann, E. s. Müller, Hans.

Waller, I. Bemerkungen über die Rolle der Eigenenergie des Elektrons in der Quantentheorie der Strahlung. S. 673.

Weerts, J. s. Sachs, G.

Wiśniewski, Felix Joachim v. Das elektromagnetische Feld von Lichtquanten. S. 394.

— Über den Zusammenhang zwischen der emittierten Energie und dem inneren elektrischen und magnetischen Felde der emittierenden Materie. S. 682.

Zahradníček, Josef. Das Zweikörperproblem vom Standpunkt der speziellen Relativitätstheorie. S. 687.

— Eine Bemerkung zu der elementaren Theorie des Zeemaneffektes. S. 694.